

SÉRIE A, N° 292

N° D'ORDRE :

316

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Vera PARASKOVA

1^{re} THÈSE. — ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS
MIXTES SUR LA N-TÉTRÉTHYLDIAMIDE
SÉBACIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juillet 1934, devant la Commission d'examen

MM. E. BLAISE. *Président.*

GUICHARD.

M^{me} RAMART-LUCAS. } *Examineurs.*

SAINT-AMAND (CHER)

IMPRIMERIE R. BUSSIÈRE

26, RUE DE JURANVILLE, 26

—
1934

SÉRIE A, N° 292

N° D'ORDRE :

316

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Vera PARASKOVA

1^{re} THÈSE. — ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS
MIXTES SUR LA N-TÉTRÉTHYLDIAMIDE
SÉBACIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juillet 1934, devant la Commission d'examen

MM. E. BLAISE. *Président.*

GUICHARD. } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS. . . . }

SAINT-AMAND (CHER)

IMPRIMERIE R. BUSSIÈRE

26, RUE DE JURANVILLE, 26

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire. . . . M. MOLLIARD.

Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

LÉON BRILLOUIN.
GOURSAT.
WALLERANT.
GUILLET.
PECHARD.
FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.	T	Électrotechnique générale.	E. DARMOIS	Physique.
G. BERTRAND. . . .	T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE. . . .	Radioactivité.
M ^{re} P. CURIE. . . .	T	Physique générale.	A. DUFOUR.	T Physique (P. C. N.).
M. CAULLERY. . . .	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER	Optique appliquée.
G. URBAIN.	T	Chimie générale.	A. GUILLIERMOND T	Botanique (P. C. N.).
Émile BOREL. . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	M. JAVILLIER. . . .	Chimie biologique.
L. MARCHIS.	T	Aviation.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
Jean PERRIN. . . .	T	Chimie physique.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
H. ABRAHAM. . . .	T	Physique.	H. MOUTON.	Chimie physique.
E. CARTAN.	T	Géométrie supérieure.	F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD	T	Physiologie végétale.	Henri VILLAT . . .	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE. . . .	T	Physiologie générale.	Ch. JACOB	T Géologie.
E. VESSIOT.	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. PASCAL.	T Chimie minérale.
A. COTTON.	T	Physique.	M. PRÉCHET. . . .	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.	T	Analyse supérieure	E. ESCLANGON. . .	T Astronomie.
Charles FABRY. . .	T	Physique.	M ^{re} RAMANT-LUCAS	Chimie organique.
Charles PÉREZ. . .	T	Zoologie.	H. BÉGHIN.	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND. .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FOUR.	Mécanique expérimentale des fluides.
É. BLAISE	T	Chimie organique.	PAUTEHENIER . . .	Physique (P. C. N.).
R. LESPIEAU. . . .	T	Théories chimiques.	De BROGLIE	T Théories physiques.
P. PORTIER	T	Physiologie comparée.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	P. JOB	Chimie générale.
P.-A. DANGEARD. .	T	Botanique.	LARROUSTE.	Physique du Globe.
V. AUGER	T	Chimie appliquée.	PRENANT.	Zoologie.
M. GUICHARD. . . .		Chimie minérale.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL . . .	T	Mécanique rationnelle.	BOHN.	Zoologie (P. C. N.).
P. WINTREBERT. .	T	Anatomie et histologie comparées.	COMBES	Sciences naturelles (P. C. N.).
L. BLARINHEM . .	T	Botanique.	GARNIER	Mécanique rationnelle.
O. DUBOSQ	T	Biologie maritime.	PÈRES	Mécanique des fluides.
G. JULIA.	T	Mécanique analytique.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. N.).
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	LAUGIER.	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY . .		Pétrographie.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique
H. BÉNARD.	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE.	Physique (P. C. N.).
A. DENJOY	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	G. RIBAUD.	T Hautes températures.
L. LUTAUD.	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.	Mathématiques.
Eugène BLOCH. . .	T	Physique théorique et physique céleste.	GAULT.	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.		Physique.	CROZE	Physique.
			DUPONT.	Chimie (P. C. N.).
			LANQUINE.	Géologie.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR E.-E. BLAISE

*Témoignage respectueux et
profondément reconnaissant.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

*Expression de ma très grande
affection.*

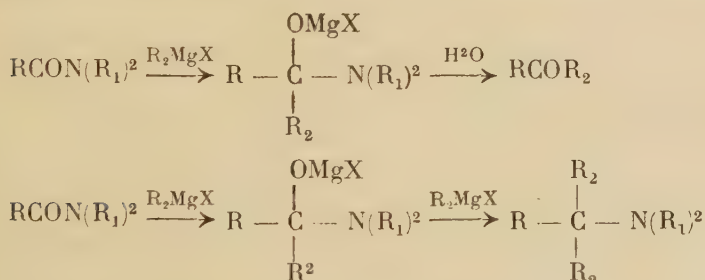


Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES SUR LA N-TÉTRÉTHYLDIAMIDE SÉBACIQUE

INTRODUCTION

On sait qu'une monoamide N-dialcoylée est susceptible de se transformer en cétone ou en amine tertiaire, sous l'action des dérivés organomagnésiens. De nombreux auteurs ont étudié ces réactions qu'on peut exprimer par les schémas suivants :

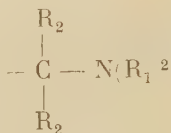


Le rendement en base tertiaire produite aux dépens du premier complexe formé, complexe qui par hydrolyse conduit à la cétone, est augmenté lorsqu'on élève la température de la réaction et qu'on en prolonge la durée.

C'est M. BLAISE (1) qui, le premier, étudia l'action des dérivés organomagnésiens sur une diamide : la tétraéthyl-diamide glutarique. M. BLAISE montra que cette diamide condensée avec les dérivés organomagnésiens aliphatiques, conduit aux *o*-dicétones, corps qui n'avaient jamais été préparés jusqu'alors. M. BLAISE signala également qu'après

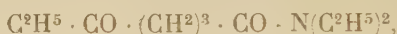
(1) E. BLAISE, *Comptes Rendus*, **173**, 1921 ; p. 313.

de la δ -dicétone on peut toujours isoler un produit de nature basique. Plus tard, en collaboration avec M^{lle} MONTAGNE (1), M. BLAISE établit que les deux fonctions amides de la tétraéthyl-diamide glutarique sont susceptibles de se transformer soit en fonction cétonique : — COR, soit en groupement amine tertiaire :



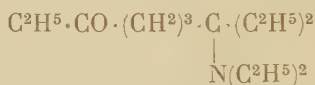
Ainsi, lorsque la condensation est faite avec le bromure d'éthylmagnésium, on obtient, à côté de dipropionylpropane, produit principal de la réaction; une cétone-amide :

la diéthylamide de l'acide γ propionylbutyrique :



et une cétone amine :

la diéthylamino — 3, éthyl — 3, nonanone — 7 :



Depuis lors, d'autres travaux furent effectués pour déterminer l'influence sur le sens de la réaction de la longueur de la chaîne qui sépare les deux fonctions N-dialcoylamide.

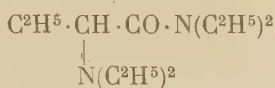
M. BARRÉ (2), étudia l'action des dérivés organomagnésiens sur la bis-diéthylamide oxalique. Ici, la réaction porte presque exclusivement sur une seule fonction amide et on ne peut isoler que des traces d' α dicétone. Il y a formation d'une amide α -cétonique et d'une amino-amide, en proportions variables, suivant les conditions dans lesquelles on travaille. Lorsque la condensation est faite avec le bromure d'éthylmagnésium dans l'éther, les rendements sont 70 % pour l'amide α cétonique : $C^2H^5 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C^2H^5)_2$ et 20 % pour

(1) E. BLAISE et M. MONTAGNE, *Comptes Rendus*, **180**, 1925, p. 1345.

(2) BARRÉ, *Annales de Chimie*, 1928, 10^e série, **9**, p. 261.

l'amino-amide. Réalisée dans le toluène bouillant, la condensation fournit 60 % de base tertiaire et seulement 28 % d'amide cétonique.

L'amino-amide formée dans cette condensation ne correspond pas à la réaction simple que nous avons indiquée en commençant, et que M. BLAÏSE et M^{lle} MONTAGNE avaient retrouvée dans le cas de l'amide glutarique. La réaction est accompagnée d'un phénomène de réduction et on obtient, avec libération d'éthylène, la diéthylamide α -diéthylaminobutyrique :



Au contraire, le bromure de phénylmagnésium, donne naissance, avec cette amide, à la base tertiaire prévue : la diéthylamide de l'acide diéthylamino-diphénylacétique :



La bis-diéthylamide succinique étudiée par M. HUAN SHU YIN (1) réagit tout autrement ; on n'observe aucune formation de produits basiques quel que soit le réactif de GRIGNARD utilisé. Avec le bromure d'éthylmagnésium le produit principal de la réaction est la diéthylamide de l'acide β -propionylpropionique :



Le dipropionyléthane ne se forme qu'avec un rendement très faible.

Le bromure de phénylmagnésium est plus actif, les deux fonctions amide de la N-tétraéthyl-diamide succinique entrent en jeu dans cette condensation qui fournit : la diéthylamide β -benzoylpropionique :



(1) HUAN SHU YIN, *Comptes Rendus*, **188**, 1929, p. 1174.

et le dibenzoyléthane :



Ces deux corps se forment avec un rendement de 42 % pour l'amide cétonique et 20 % pour la dicétone si on opère à 0°; par chauffage dans l'éther bouillant, on obtient 35 % de dicétone et seulement 10 % de cétone-amide.

Le cas des diamides phtaliques N-dialcoylées a été étudié également. MAXIM (1) n'a pu mettre en évidence que la production de composés cétoniques.

Ces différents travaux mettent en évidence le mode d'action très particulier, vis-à-vis des dérivés organomagnésiens, de chacune des séries de diamides aliphatiques étudiées.

Il nous a paru intéressant d'étendre cette étude à une diamide aliphatique de poids moléculaire assez élevé et dont les deux fonctions N-dialcoylamides fussent séparées par un grand nombre d'atomes de carbone : la bis-diéthylamide sébacique.

Les dérivés organomagnésiens utilisés par nous ont été le bromure d'éthylmagnésium, le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium.

Les deux fonctions amide de la bis-diéthylamide sébacique montrent une grande réactivité vis-à-vis de ces composés organomagnésiens, mais les produits que nous avons obtenus dépendent de la nature de ces composés.

Sous l'influence du bromure d'éthylmagnésium les deux fonctions amide sont susceptibles d'être transformées soit en groupement cétonique, soit en fonction amine tertiaire ; la réaction est très complexe et la séparation et l'identification des nombreux produits formés ont exigé un travail considérable. Au contraire avec les halogénures de magnésium-phényle et benzyle, nous n'avons observé que la réaction cétonique.

L'exposé de ces recherches comprendra donc quatre parties.

La première partie contiendra la préparation de la matière première, la description des condensations que nous avons

(1) MAXIM, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XLI (1927), p. 809.

faites avec le bromure d'éthylmagnésium et l'étude des produits neutres formés au cours de ces condensations.

Dans la deuxième partie, nous exposerons tout ce qui se rapporte aux produits basiques qui ont pris naissance dans ces mêmes condensations.

La troisième partie sera consacrée à la description des condensations de la bis-diéthylamide sébacique avec le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium.

Enfin, nous réserverons pour la quatrième partie l'exposé de la préparation d'acides cétoniques qui nous ont été nécessaires pour des identifications.

Ces recherches ont été exécutées au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur E. Blaise, à qui nous sommes très heureuse de témoigner ici notre profonde et respectueuse gratitude.

Nous tenons à exprimer également notre plus vive reconnaissance à M^{lle} M. Montagne, chef de travaux, pour l'aide qu'elle nous a fournie et les avis précieux qu'elle nous a donnés au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

La tétraéthylldiamide sébacique n'avait pas été décrite jusqu'ici. Nous l'avons obtenue par la méthode de von BRAUN (1) en faisant agir le chlorure de sébacyle sur la diéthylamine.

Le chlorure de sébacyle a été obtenu pour la première fois par AUGER (2), par action du perchlorure de phosphore sur l'acide sébacique. L'auteur indique pour point d'ébullition 220° sous 75 millimètres ou 203° sous 30 millimètres. Nous l'avons préparé d'après les indications de MAYER (3) en faisant agir le chlorure de thionyle (en léger excès) sur l'acide sébacique vers 50°. L'excès de chlorure de thionyle est évaporé dans le vide en chauffant au bain-marie au-dessous de 50°, et le chlorure de sébacyle résiduel est condensé tel quel avec la diéthylamine, car il se décompose partiellement à la distillation.

Dilué dans deux fois son poids d'éther absolu, le chlorure est versé goutte à goutte dans un ballon à trois tubulures

(1) VON BRAUN, *Ber.*, XXXVI, 1903, p. 2287.

(2) AUGER, *Ann. Phys. et Ch.* (6), 22, 1891, p. 361.

(3) MAYER, *M.*, 22, 1901, p. 421.

(muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un tube à chlorure de calcium) contenant la diéthylamine (en excès de 25 %) diluée aussi dans deux fois son poids d'éther absolu. Le ballon est refroidi dans un mélange réfrigérant et l'agitation est maintenue pendant toute la durée de la réaction. Quand elle est terminée, on essore le chlorhydrate de diéthylamine, et l'éther est distillé. Il faut traiter plusieurs fois le résidu par une solution aqueuse de carbonate de potassium à 25 % en agitant vigoureusement, pour éliminer toute trace de chlorhydrate de diéthylamine. Après avoir repris par l'éther, on sèche cette solution sur le carbonate de potassium, on chasse l'éther et on distille. La N-tétraéthylldiamide sébacique bout à 233° sous 7 millimètres (242° sous 10 millimètres). C'est un liquide visqueux, incolore, neutre au tournesol, soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau.

Analyses (Combustion). Poids de substance : 0,1625.

Poids de CO_2 : 0,4120 ; Poids de H_2O : 0,1721.

Trouvé C = 69,14 % H = 11,76 %.

Calculé pour $\text{C}^{18} \cdot \text{H}^{36} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{N}^2$: C = 69,2 % H = 11,54 %.

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance : 0,2074.

Volume d'azote : 16,5 cm^3 à 17°. Pression 762 millimètres (20°).

Trouvé N % : 9,18.

Calculé pour $\text{C}^{18} \cdot \text{H}^{36} \cdot \text{O}^2 \cdot \text{N}^2$: N % = 8,97.

CHAPITRE II

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LA N-TÉTRÉTHYLDIAMIDE SÉBACIQUE

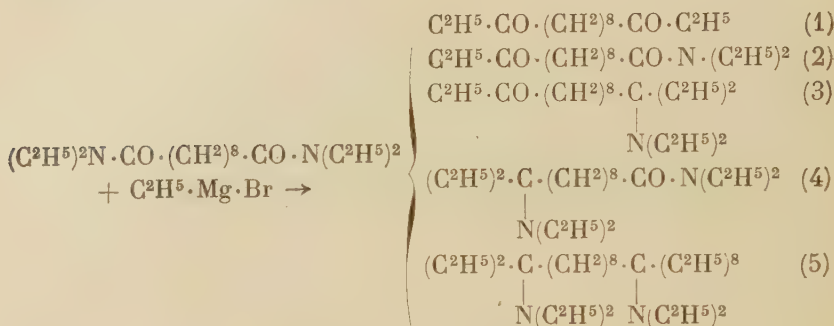
L'action du bromure d'éthylmagnésium sur la N-tétraéthylldiamide sébacique porte sur les deux fonctions amide; chacune de ces fonctions est susceptible de se transformer soit en fonction cétone, soit en groupement amine tertiaire. On obtient donc ici, les divers corps qui correspondent à toutes les combinaisons possibles suivant qu'une seule ou les deux fonctions amide donnent naissance à l'une ou l'autre de ces deux réactions.

Ainsi nous avons obtenu cinq corps différents, que nous classerons, pour mieux les étudier, en produits neutres et produits basiques.

Produits neutres: Une dicétone (1): le 1,8-dipropionylotane et une cétone-amide (2): la diéthylamide ω -propionylpélargonique, résultant de la transformation des deux ou d'une seule fonction amide en fonction cétonique.

Produits basiques: Une cétone-amine (3): la diéthylamino-3-éthyl-3-tétradécane-12, qui correspond à la transformation en cétone d'une des fonctions de la diamide, tandis que l'autre passe à l'état d'amine tertiaire; une amino-amide (4): la diéthylamide de l'éthyl-10-diéthylamino-10 dodécanoïque pour laquelle une seule fonction amide a donné naissance à un groupement amine tertiaire. Enfin, une diamine (5): le bis-diéthylamino-3,12-diéthyl-3,12-tétradécane, qui provient de

cette même réaction sur les 2 fonctions amide de la bis-diéthylamide sébacique.



Le principal produit de la réaction est toujours la dicétone, mais nous avons constaté que, suivant les conditions opératoires, le rendement total en produits basiques peut être égal au rendement total en produits neutres, soit 50 % pour chacun de ces rendements, la diamide étant entièrement transformée pendant la réaction.

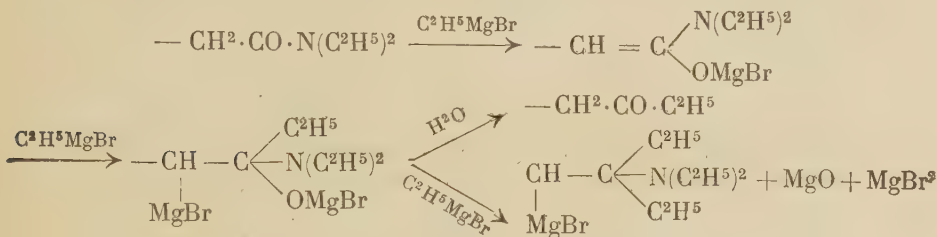
Bien que la séparation de ces nombreux corps soit très laborieuse, nous sommes arrivée à les obtenir à l'état pur, à part les deux bases supérieures : le bis-diéthylamino-3,12-diéthyl-3,12-tétradécane et la diéthylamide de l'éthyl-10-diéthylamino-10-dodécanoïque, qui ont presque le même point d'ébullition, et qui ne nous ont fourni aucun dérivé cristallisé permettant de les séparer l'une de l'autre.

Pendant le chauffage, il se produit un dégagement gazeux important, phénomène signalé déjà par M. BLAISE (1) et M. HUAN SHU YIN (2) pour les diamides glutarique et succinique. Le volume de gaz recueilli correspond sensiblement à deux molécules d'éthane pour une molécule de diamide, ce qui nous permet d'admettre l'hypothèse d'une énoisation complète des deux fonctions diéthylamide, mise en évidence par les dérivés organomagnésiens. Cette hypothèse a été pro-

(1) E. BLAISE, *Comptes Rendus*, **173**, 1921, p. 315.

(2) *Thèse de l'Université de Paris*, 1930, p. 19, 42 et 66.

posée par M^{lle} MONTAGNE (1) pour les monoamides N-dialcoylées grasses et vérifiée par M. HUAN SHU YIN dans le cas de la bis-diéthylamide succinique. Le mécanisme de la réaction correspond donc à une addition du bromure d'éthylmagnésium sur la double liaison formée dans une première phase.



Ce dernier complexe magnésien peut réagir avec une nouvelle molécule de bromure d'éthylmagnésium avec formation de produit aminé, ou bien donner naissance par hydrolyse à un groupe cétonique.

I

CONDENSATION EN MILIEU ÉTHÉRÉ

Le dérivé organomagnésien est préparé avec 21 gr. 5, de magnésium, 100 grammes de bromure d'éthylmagnésium (10 % en excès) et 200 grammes d'éther absolu. On introduit 50 grammes d'amide sébacique diluée dans 100 grammes d'éther absolu, par petites portions, ce qui correspond à 5,5 molécules de dérivé organomagnésien pour une molécule d'amide.

A température ordinaire il n'y a pas de réaction appréciable, pas d'échauffement ni dégagement gazeux. On chauffe au bain marie pendant 7 heures et on laisse ensuite en contact pendant 24 heures à température ordinaire. Dès qu'on

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1929, p. 7 ; *Comptes Rendus*, **192**, 1931, p. 1111.

chauffe il se produit un dégagement gazeux, qui s'arrête après 2 heures environ. Nous avons recueilli 8 litres d'éthane au cours de la condensation. L'énolisation des deux fonctions de la diamide sébacique libérerait 7 l. 200.

Nous n'avons observé, à aucun moment, une séparation du liquide en deux couches, le produit de la réaction forme un liquide homogène ayant le même aspect que le bromure d'éthylmagnésium initial.

Le complexe organomagnésien est décomposé par l'eau ; on recueille alors 6 litres d'éthane ce qui montre la présence d'un grand excès de bromure d'éthylmagnésium, et la magnésie est dissoute au moyen d'acide chlorhydrique, au tiers. On décante la solution étherée au sein de laquelle les cristaux de dipropionyloctane se déposent déjà et on extrait soigneusement la solution chlorhydrique à l'éther pour enlever autant que possible la dicétone. Malgré les extractions répétées on retrouve la dicétone à l'état de traces dans tous les produits de la réaction. Les solutions étherées sont réunies, lavées avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium ; on sèche ensuite sur le sulfate de sodium anhydre et on distille l'éther. Le résidu (25 grammes) composé de cristaux et d'une huile colorée en jaune contient les produits neutres formés dans la condensation : la dicétone et la cétone-amide avec un peu de diamide initiale. Si on ne tient pas compte de cette petite quantité de diamide récupérée, le rendement en produit neutre donné par cette opération est d'environ 65 % en admettant, ce que confirme l'expérience, que le rendement en dicétone correspond à 3 fois le rendement en cétone-amide.

La séparation des deux produits neutres : dicétone et cétone-amide sera décrite dans le chapitre III.

La solution aqueuse chlorhydrique renferme les chlorhydrates des bases. On extrait plusieurs fois cette solution avec du chloroforme, on décante, on sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on distille le chloroforme. Le résidu est repris par l'eau, de nouveau extrait plusieurs fois à l'éther ou mieux au benzène pour éliminer autant que possible les dernières traces

de dicétone. Puis on décompose par la potasse et les produits basiques ainsi libérés sont repris par l'éther et séchés sur le carbonate de potassium. On obtient, après la distillation de l'éther, 11 gr. 3 de bases, correspondant à un rendement de 21 % environ par rapport à l'amide mise en œuvre. La diéthylamine, mise en liberté au cours de la réaction, extraite au chloroforme à l'état de chlorhydrate en même temps que les autres bases, et libérée par la potasse, passe à la distillation en même temps que l'éther, dont on la récupère par addition d'acide chlorhydrique.

Nous avons vérifié que l'extraction au chloroforme des solutions chlorhydriques permet de séparer la totalité des produits basiques formés au cours de la condensation.

En effet, après extraction par le chloroforme, les solutions aqueuses chlorhydriques ont été évaporées à sec au bain marie dans le vide. L'épuisement du résidu sec au chloroforme et la distillation du solvant ne laissent aucun résidu solide.

Les bases formées dans la condensation bouillent dans un intervalle de 40° ; nous les avons séparées par des distillations répétées. Leur étude sera faite dans la deuxième partie (chapitre I).

Malgré l'excès de dérivé organomagnésien utilisé dans la condensation et le chauffage prolongé, le mode opératoire que nous venons de décrire a laissé inaltérée une partie de la matière première. Nous allons décrire les quelques essais que nous avons faits, afin d'obtenir une réaction plus complète de la diamide sébacique.

II

CONDENSATION DE 1 MOLÉCULE DE DIAMIDE AVEC 7 MOLÉCULES DE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM DANS L'ÉTHÉR BOUILLANT.

Nous avons introduit rapidement la diamide (diluée dans deux fois son poids d'éther anhydre) dans le dérivé organoma-

gnésien, chauffé à l'ébullition. Le chauffage est prolongé ensuite pendant 15 heures. L'hydrolyse et la séparation des produits neutres et des produits basiques est réalisée comme on l'a indiqué ci-dessus. Une telle condensation avec 50 grammes de diamide fournit 22 grammes de produits neutres (un peu moins que dans la condensation précédente) et 26 grammes de bases. Le rendement est ici de 50 % pour les produits neutres et 50 % pour les produits basiques. La diamide est entrée entièrement en réaction.

Une nouvelle condensation avec 8 mol. de bromure d'éthylmagnésium et 3 jours de chauffage à l'ébullition ne modifie pas sensiblement les rendements qu'on vient d'indiquer.

III

CONDENSATION DE 1 MOL. DE DIAMIDE AVEC 5 MOI. 5 DE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM EN MILIEU BENZÉNIQUE

Le dérivé organomagnésien est préparé avec 21 gr. 5 de magnésium, 100 grammes de bromure d'éthyle et 200 grammes d'éther anhydre.

On ajoute une quantité de benzène sec égale à celle de l'éther anhydre utilisé, qu'on distille ensuite au bain marie. La diamide (50 grammes) diluée dans son poids de benzène est introduite par petites fractions dans le dérivé organomagnésien bouillant. La température du mélange est comprise entre 75 et 80°. On chauffe ensuite pendant 10 heures à reflux. Après hydrolyse et séparation des produits de réaction suivant la technique indiquée, on obtient 21 grammes de produits neutres et 26 grammes de bases ce qui correspond encore sensiblement à un même rendement de 50 % pour chacun des mélanges de produits neutres et de produits basiques.

Ces résultats conduisent à penser que la température à laquelle on effectue la condensation est particulièrement importante au point de vue du rendement. On voit en outre que le rendement en produits neutres diminue tandis que la quantité des bases formée augmente.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PRODUITS NEUTRES

La séparation complète des deux produits neutres formés au cours de la condensation magnésienne est assez laborieuse. Une forte proportion de dicétone pure est obtenue en reprenant le résidu par de l'éther de pétrole et en essorant le produit cristallisé. D'un résidu de 25 grammes nous avons essoré ainsi 12 grammes de dicétone fondant à 76°. Après une cristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient le 1,8-dipropionyloctane pur (10 grammes) fondant à 78°. Le rendement en 1.8-dipropionyloctane pur est alors de 33 % par rapport à la diamide mise en œuvre.

Il est beaucoup plus difficile de séparer la cétone-amide du mélange qu'elle forme avec le reste de la dicétone. Après avoir essoré la dicétone une première fois il reste une huile qui cristallise partiellement lorsqu'on la refroidit dans la glace, en présence d'éther de pétrole ; on isole ainsi une nouvelle quantité de dicétone ; mais pour une séparation plus complète il faut avoir recours à la distillation fractionnée.

Nous avons traité 85 grammes d'un mélange d'huile et de cristaux provenant de la transformation de 400 grammes de diamide (8 condensations sur 50 grammes de diamide chacune) la plus grande partie de la dicétone ayant été éliminée déjà par essorage. Après avoir repris par l'éther de pétrole, refroidi dans la glace et essoré, il est resté 37 gr. 6 d'huile qu'on rectifie. On obtient alors :

1^o Une fraction de 4 gr. 3, bouillant de 180° à 190° sous 19 millimètres, constituée en sa totalité de dicétone.

2^o Une fraction de 4 gr. 9, bouillant de 207° à 220° sous 17 millimètres représentant un mélange de dicétone et de cétone-amide.

3^o Une fraction de 14 gr. 4 bouillant de 221° à 227° sous 17 millimètres, contenant encore un peu de dicétone. Cette fraction cristallise par refroidissement.

4^o Et enfin la dernière fraction, de 3 gr. 5, bouillant de 230° à 260° sous 17 millimètres est la diamide qui n'a pas réagi.

La fraction bouillant de 221° à 227° sous 17 millimètres est rectifiée encore une fois. On obtient :

1^o 2 gr. 3 bouillant de 210° à 215° sous 15 millimètres.

2^o 7 gr. 4 bouillant de 216° à 218° sous 15 millimètres.

3^o 1 gr. 8 bouillant de 220° à 230° sous 15 millimètres.

La fraction (2) de cette dernière distillation contient la cétone-amide presque pure. Elle cristallise à température ordinaire, et son point de solidification est 18°.

On reprend cette fraction par l'éther de pétrole, on filtre une très petite quantité de cristaux insolubles à température ordinaire (dicétone); puis on refroidit énergiquement la solution étherée au moyen d'un mélange réfrigérant et on essore également à basse température. On obtient alors, la diéthylamide ω -propionyl-pélargonique pure, fondant à 21°, avec un rendement faible (5 % de produit pur).

1,8-Dipropionyloctane (tétradécandione-3,12).



Ce corps, qui n'avait pas été préparé jusqu'ici, cristallise sous forme de lamelles brillantes, fondant à 78°. Il est très soluble dans le benzène à froid, plus difficilement dans l'alcool et l'éther, et très peu soluble dans l'éther de pétrole. Il distille à 181° sous 15 millimètres.

Analyses : Combustion. Poids de substance : 0,2004.

Poids de CO^2 : 0,5416 ; Poids de H^2O : 0,2065.

Trouvé : C = 74,45 % H = 11,45 %.

Calculé pour $\text{C}^{14} \cdot \text{H}^{26} \cdot \text{O}^2$ C = 74,34 % H = 11,5 %.

Di-semicarbazone. — 1 gramme de dicétone est traité par 1 gr. 2 de chlorhydrate de sémicarbazide et 0, gr. 7 de carbonate de potassium en solution aqueuse concentrée, on ajoute l'alcool nécessaire en quantité juste suffisante pour homogénéiser. On laisse en contact quelques jours. Après évaporation de l'alcool, on obtient un précipité (1, gr. 2) qu'on lave à l'eau pour éliminer le chlorure de potassium. La di-semicarbazone est insoluble dans les solvants organiques. Elle fond à 186°-187°, en se décomposant.

Dosage d'azote (DUMAS)). Poids de substance : 0,1122 :

Volume d'azote : 24 cm³ 4 à 20° :

Pression : 762,9 mm à 23°.

Trouvé : N % = 24,75.

Calculé pour C¹⁶. H³². O². N⁶ : N % = 24,70.

Di-oxime. — On l'obtient par les méthodes habituelles en chauffant au bain marie la dicétone avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de potassium, ou bien avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude, en milieu hydroalcoolique, mais les rendements sont très faibles ; l'oxime reste huileuse, et il faut l'abandonner à l'air pendant plusieurs jours pour qu'elle cristallise en partie.

Nous avons obtenu cette oxime avec un rendement de 69 % en utilisant le sel de Crismer, suivant les indications de l'auteur (1). M. BILLON (2) au cours de la préparation d'oximes de différentes cétones grasses et aromatiques, a pu isoler un produit intermédiaire, représentant un complexe du chlorure de zinc avec l'oxime formée. Nous avons, à notre tour obtenu ce complexe, sous forme cristalline.

On fait réagir 3 grammes de dipropionyloctane (1 mol.) avec 3 gr. 6 de chlorhydrate d'hydroxylamine (4 mol.) et 3 gr. 2 d'oxyde de zinc (3 mol.).

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est dissous dans l'alcool à 95°, on ajoute l'oxyde de zinc, puis la dicétone dissoute aussi

(1) CRISMER, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, III, 1890, p. 119.

(2) *Thèse de doctorat*, Paris, 1927, p. 7.

dans l'alcool. On chauffe 12 heures au bain-marie, on filtre à chaud l'excès d'oxyde de zinc, et on distille l'alcool dans le vide. Le résidu obtenu, 8 gr. 6, est constitué par le chlorozincate de l'oxime, qui fond à 143°. On le décompose par l'eau, et on essore la dioxime. Après recristallisation dans le benzène, elle fond à 105°-106°; elle est insoluble à froid dans l'alcool, l'éther, le benzène, mais soluble à chaud dans ces solvants.

Dosage d'azote. (DUMAS). — Poids de substance : 0,1790.

Volume d'azote : 18,1 cm³ à 23°.

Pression 758,3 mm. (24°).

Trouvé N % = 11,26.

Calculé pour C¹⁴. H²⁸. O². N² : N % = 10,93.

Le chlorozincate de dipropionyloctane-oxime a été isolé au cours de la préparation de l'oxime par la méthode indiquée ci-dessus. C'est un corps cristallin, fondant à 143°, insoluble dans l'éther, l'alcool et le benzène à froid. Nous n'avons pu arriver à le faire recristalliser ; dans l'alcool bouillant il se dissout, mais ne se dépose pas par refroidissement. Il est décomposé par l'eau à froid et fournit l'oxime du dipropionyloctane-1,8.

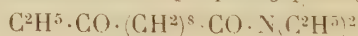
Dosage de chlore (WOLHARD). Poids de substance : 0,3925,

Vol. de NO³AgN/10 : 21 cm³.

Trouvé : Cl % 18,97.

Calculé pour C¹⁴H²⁸O²N². ZnCl² : Cl % 18,07.

N-diéthylamide ω propionylpélargonique



Ce corps que nous avons obtenu avec un faible rendement dans la condensation de la tétraéthylldiamide sébacique, avec le bromure d'éthylmagnésium, provient de la transformation en cétone d'une seule fonction amide. Il se présente sous forme d'un liquide solidifiable à 18°, soluble dans l'alcool, l'éther,

le benzène, le toluène, insoluble dans l'éther de pétrole (35°-50°). Il cristallise en aiguilles fondant à 21°. Cette amide bout à 216°-218° sous 15 millimètres.

Analyse. — Combustion. Poids de substance : 0,2090.

Poids de CO² : 0,5498 ; Poids de H²O : 0,2078.

Trouvé : C % = 71,74 H % = 11,4.

Calculé pour C¹⁶H³¹O²N : C % = 71,37 H % = 11,5.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1861.

Volume d'azote : 9 cm³ à 13°.

Pression 758 mm. 3 (17°).

Trouvé : N % = 5,6.

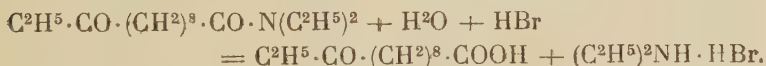
Calculé pour C¹⁶.H³¹.O²N : N % = 5,2.

Nous avons essayé sans succès d'obtenir une semicarbazone de cette cétone amide. La semicarbazide paraît avoir réagi, mais le produit de transformation de la cétone-amide ne cristallise pas.

Hydratation acide de la N-diéthylamide ω propionyl-pé-largonique.

ACIDE ω PROPIONYLPÉLARGONIQUE

La cétone-amide décrite ci-dessus hydrolysée au moyen de l'acide bromhydrique à 48 % fournit l'acide cétonique correspondant : l'acide ω propionylpélargonique d'après la réaction :



N'ayant obtenu que de petites quantités de cétone-amide pure, nous avons effectué l'hydratation bromhydrique sur les fractions inférieures de la distillation, qui contenaient des traces de dicétone, ou bien avec les fractions supérieures qui peuvent contenir un peu de N-tétraéthyl diamide sébacique, et nous avons obtenu quelques grammes de l'acide ω propionylpélargonique. Par exemple une fraction bouillant de 207° à 220° sous 17 millimètres (5 gr. 8) additionnée de

18 grammes d'acide bromhydrique à 48 %, est chauffée à feu nu pendant 7 heures à reflux. Après la distillation de l'acide bromhydrique, au bain-marie dans le vide, on ajoute une petite quantité d'eau et on épuise à l'éther. L'éther est traité par une solution saturée de carbonate de potassium. L'acide cétonique passe dans la solution alcaline sous forme de sel de sodium, et les produits neutres restent en solution dans l'éther. L'éther évaporé abandonne 3 gr. 6 de dicétone.

On traite la solution alcaline par l'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther. Celui-ci, après avoir été séché et évaporé, laisse un résidu de 1 gramme d'un corps cristallisé qui fond à 71°. Le rendement est de 60 % en tenant compte de la dicétone. Après une cristallisation dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, l'acide ω propionyl-pélargonique fond à 72°.

Analyse. — Combustion. — Poids de substance : 0,1598.

Poids de CO_2 : 0,3947 ; Poids de H_2O : 0,1540.

Trouvé : C % = 67,4 H % = 10,7.

Calculé pour $\text{C}^{12}.\text{H}^{22}.\text{O}^3$. : C % = 67,29 H % = 10,28.

Semicarbazone : On dissout 0 gr. 8 de carbonate de potassium (quantité théorique pour transformer l'acide cétonique en son sel de potassium et pour neutraliser le chlorhydrate de semicarbazide) dans l'eau ; on ajoute 1 gramme d'acide cétonique, puis 0 gr. 6 de chlorhydrate de semicarbazide. On laisse en contact quelques jours, puis on acidifie par une solution diluée, contenant 0 gr. 22 d'acide chlorhydrique, onessore et lave à l'eau le précipité. On obtient 1 gr. 2 de semicarbazone (rendement 90 %) qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Elle fond à 169° en se décomposant.

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance : 0,0963.

Volume d'azote : 12,9 cm^3 à 20°.

Pression : 758 mm. 8 (22°).

Trouvé : N % = 15 cm^3 27.

Calculé pour $\text{C}^{13}.\text{H}^{25}.\text{O}^3.\text{N}^3$. : N % = 15,49.

Ether éthylique. — 4, gr. 4 de l'acide ω propionyl-pélargonique (1 mol.) additionnés de 5 grammes d'alcool absolu (5 mol.) et de 0 gr. 5 d'acide sulfurique concentré sont chauffés pendant 6 heures à reflux au bain-marie. On reprend alors par 10 cm³ d'eau, on extrait à l'éther et on lave la solution éthérée avec une solution de carbonate de potassium. Après avoir été séchée sur le sulfate de sodium, la solution éthérée fournit, par évaporation de l'éther, 5 gr. 3 de produit liquide, qu'on distille. L' ω propionylpélargonate d'éthyle bout à 175°-176° sous 13 millimètres. C'est un liquide inodore, cristallisable par refroidissement.

Analyse. — Combustion. Poids de substance : 0,2115.

Poids de CO² : 0,5397 ; Poids de H²O : 0,2059.

Trouvé : C % = 69,5 H % = 10,8.

Calculé pour C¹⁴.H²⁶.O³ : C % = 69,42 H % = 10,74.

Sémicarbazone. — Le chlorhydrate de semicarbazide (0 gr. 4) dissous dans un peu d'eau est additionné d'acétate de potassium. L'éther ω propionylpélargonique (0 gr. 8) est alors introduit, puis assez d'alcool pour homogénéiser le tout ; on neutralise à peu près par la potasse diluée de façon que la solution reste légèrement acide suivant le procédé indiqué par MM. BLAISE et KOEHLER (1). Après évaporation à l'air, on obtient de belles aiguilles. On les lave à l'eau et on essore les cristaux qui fondent à 81°-82°. La sémicarbazone est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, et insoluble dans l'éther de pétrole. Elle est recristallisée dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther anhydre.

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance : 0,0926.

Volume d'azote : 11 cm³ 9 à 21°.

Pression : 757 mm. 4 (22°).

Trouvé : N % = 14,45.

Calculé pour C¹⁵.H²⁹.O³.N³ : N % = 14,04.

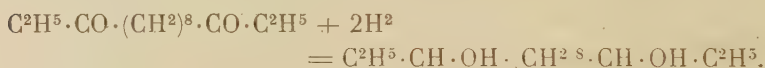
(1) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 7, 1910, p. 224.

CHAPITRE IV

RÉDUCTION DU 1,8-DIPROPIONYLOCTANE

La réduction du 1,8-dipropionyloctane donne naissance à un glycol bisecondaire : le tétradécandiol-3,12, qui existe sous deux formes stéréoisomères. Nous avons pu séparer ces deux formes et préparer les dérivés solides correspondants.

La réduction a été faite, d'après la méthode de BOUVEAULT et BLANC (1) au moyen du sodium et de l'alcool absolu. L'hydrogène naissant réduit la di-cétone, suivant l'équation :



Nous avons pris 8 atomes de sodium pour chaque fonction cétonique, c'est-à-dire quatre fois la quantité théorique, et de l'alcool absolu fraîchement distillé sur le sodium, 8 fois le poids du métal utilisé.

On dissout la dicétone dans l'alcool absolu et on introduit le sodium par gros morceau, bien décapés. Le ballon est surmonté d'un puissant réfrigérant ascendant qui permet de condenser le mieux possible les vapeurs d'alcool, formées en grande quantité pendant la réaction. Celle-ci est violente avec formation d'une mousse abondante. Dès qu'elle se calme, on chauffe environ 2 heures vers 150°, au bain métallique, jusqu'à dissolution du sodium.

(1) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, **31**, 1904, p. 66 et 1210.

Il peut être nécessaire d'ajouter de petites quantités d'alcool à 95° pour dissoudre complètement le métal. On décompose ensuite, par l'eau, l'alcoolate de sodium formé, on distille l'alcool au bain-marie dans le vide. Le résidu est épuisé à l'éther, la solution étherée lavée à l'acide chlorhydrique étendu et décantée. On observe alors une précipitation cristalline. On essore. Les cristaux obtenus ainsi fondent à 83°-85° et représentent le tiers du poids de tout le glycol obtenu. Après deux cristallisations, la première dans l'éther, l'autre dans le benzène, le glycol fond bien à 86°. Il distille à 192° sous 14 millimètres.

La solution étherée, séparée de ce premier glycol, est séchée sur le sulfate de sodium ; après évaporation du solvant on obtient un autre corps cristallin, qui fond à 58°-62°. Ce corps ne fond pas bien et des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole et dans l'éther ne permettent pas de le purifier d'une façon satisfaisante. Il constitue la partie la plus soluble des corps formés dans la réduction. C'est manifestement un mélange. Nous avons essayé de le fractionner par distillation et nous avons séparé ainsi :

1° Une fraction très petite, bouillant de 188° à 192° sous 17 millimètres fondant à 62°-64°.

2° une fraction de 14 gr. 5 bouillant à 192° sous 17 millimètres, F. 62°-64°.

3° une fraction petite bouillant de 194° à 198° sous 17 millimètres F. 55°-60°.

Si on fait cristalliser la fraction principale dans le benzène, on observe le même point de fusion 62°-64° ; mais par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole, on sépare des fractions dont le point de fusion est compris entre 61° et 67°.

L'analyse et l'obtention de dérivés caractéristiques nous ont montré que le premier corps solide, fondant à 86°, correspond bien au glycol attendu ; nous avons cru d'abord trouver dans le corps solide F : 60°-64° un mélange de ce glycol et de dipropyloctane non réduit.

Comme la dicétone est extrêmement facile à séparer et caractériser, nous avons abandonné rapidement cette ma-

nière de voir pour attribuer au produit de point de fusion 60°-64° la constitution d'une cétone alcool provenant de la réduction d'un seul carbonyle du dipropionyloctane. Mais le corps fondant à 60°-64° ne fournit aucun dérivé cétonique et d'autre part lorsqu'on le soumet à une nouvelle hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool absolu, son point de fusion ne change pas sensiblement.

Finalement, à partir de ce corps, nous avons pu préparer les dérivés caractéristiques des deux fonctions alcool : diacétate, dibenzoate, diphényluréthane et sur le diacétate nous avons déterminé l'indice de saponification.

Nous pouvons donc affirmer que la réduction du dipropionyloctane conduit à un mélange de deux glycols stéréoisomères, l'un F. 86° obtenu à l'état pur, l'autre, plus soluble, fondant vers 60°, et imparfaitement séparé.

D'autres auteurs ont signalé déjà l'existence de deux formes stéréoisomères pour certains glycols aliphatiques bisecondaires possédant, comme le tétradécane-3,12, deux carbones assymétriques. Nous citerons BOUVEAULT (1) et LOCQUIN, qui isolèrent 2 glycols stéréoisomères de point de fusion très différents dans la réduction de la butyroïne par le sodium et l'alcool. M. DUPONT (2) décrit également deux formes pour l'hexane-2,5 obtenu par réduction catalytique de l'hexine-3-diol-2,5.

Etude du glycol fondant à 86°.

Analyse. — (Combustion). Poids de substance : 0,2091 ; Poids de CO² : 0,5625 ; Poids de H²O : 0,2442.

Trouvé : C % = 73,36 H % = 12,97.

Calculé pour C¹⁴H³⁰O² : C % = 73,04 H % = 13,04.

Di-acétate. — On chauffe le glycol avec de l'anhydride acétique pendant 12 heures à feu nu. Puis on évapore l'anhy-

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, **35**, 1906, p. 644.

(2) *Ann. Phys. et Ch.* (8), **30**, 1913, p. 526.

dride acétique dans le vide au bain-marie et on distille le résidu. Le rendement est de 80 %. Le di-acétate bout à 203°-204° sous 15 mm. et se prend en masse quand on le refroidit dans la glace.

Combustion. — Poids de substance 0,2792.

Poids de CO_2 : 0,7062 ; Poids de H_2O : 0,2697.

Trouvé C % = 68,98 H % = 10,73.

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^4$: C % = 68,79 H % = 10,8.

Indice de saponification : 0,3045 gr. de di-acétate sont chauffés au bain-marie pendant trois heures avec 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de soude correspondant à 37,35 cm^3 de HCl N/10, en présence d'alcool pour homogénéiser. Puis l'alcool est distillé dans le vide et l'excès de soude est titré avec 17,95 cm^3 d'acide chlorhydrique N/10. Pour saponifier les deux fonctions éther-sel du dérivé di-acétylé, on a donc utilisé 19,65 cm^3 de NaOH N/10 ; la théorie est 19,4.

Poids moléculaire trouvé : 309.

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^4$: 314.

Di-paranitrobenzoate : 1 gramme de tétradécandiol est dissous dans 15 grammes de pyridine sèche. La solution est additionnée de 1 gr. 4 de chlorure de paranitrobenzoylé. Le mélange s'échauffe légèrement. On continue de chauffer dans un petit ballon, fermé par un tube à chlorure de calcium, vers 40° pendant 4 jours et on laisse en contact encore pendant 4 jours. Il se forme un précipité. On reprend le tout, en refroidissant dans la glace par une solution d'acide sulfurique à 10 %. On essore le précipité, on le lave à l'acide sulfurique étendu, et à l'eau jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine. Le résidu est alors repris avec une solution de carbonate de potassium à 25 % pour enlever l'acide paranitrobenzoïque qu'il contient, provenant de l'hydrolyse de l'excès de chlorure d'acide. Enfin après un lavage à l'éther anhydre et une cristallisation dans

l'alcool, on obtient le paranitrobenzoate pur, fondant à 99°-100° ; ce corps est soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole. Il est obtenu avec un rendement de 30 %.

Analyse (combustion). — Poids de substance : 0,1523.

Poids de CO² : 0,3563 ; Poids de H²O : 0,0923.

Trouvé C % = 63,80 ; H % = 6,73.

Calculé pour C²⁸H³⁶O⁸N² : C % = 63,63 ; H % = 6,81.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1843 ;
Volume d'azote 8,65 cm³ à 10°.

Pression 758,2 mm. (19°).

Trouvé : N % = 5,56.

Calculé pour C²⁸H³⁶O⁸N² : N % = 5,3.

Di-phényluréthane : On chauffe pendant deux jours au bain-marie vers 80° 1 gramme (1 mol.) de glycol dissout dans 10 grammes de benzène sec avec 2 grammes (4 mol.) d'isocyanate de phényle. Puis on expose à l'air, on reprend par le benzène, et on filtre la di-phénylurée qui est insoluble dans ce solvant. Le benzène évaporé abandonne 1,7 gr. de di-phényluréthane, qui, très soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'éther acétique est purifié par cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther anhydre. Il fond à 86°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,224.

Volume d'azote : 12,3 cm³ à 20°.

Pression : 762,9 mm. (23°).

Trouvé : N % = 6,25.

Calculé pour C²⁸H⁴⁰O⁴N² : N % = 5,98,

Etude du glycol fondant à 62°-64°.

Analyse. Combustion. — Poids de substance : 0,2416.

Poids de CO² : 0,6509 ; Poids de H²O : 0,2883.

Trouvé : C % = 73,47 H % = 13,25.

Calculé pour C¹⁴H³⁰O² : C % = 73,04 ; H % 13,04.

Di-acétate. — Le diéther acétique du glycol F. 62° obtenu comme son isomère décrit plus haut est un liquide incolore bouillant à 193°-194° sous 15 millimètres ; il ne se solidifie pas par refroidissement.

Combustion. — Poids de substance : 0,2834.

Poids de CO^2 : 0,7196 ; Poids de H^2O : 0,2785.

Trouvé : C % = 69,2, H % = 10,9.

Calculé pour $\text{C}^{18}.\text{H}^{34}.\text{O}^4$: C % = 68,79 ; H % = 10,8.

Indice de saponification : 0 gr. 2914 d'acétate sont saponifiés comme précédemment avec 10 centimètres cubes d'une solution de soude, correspondant à 40,3 cm³ d'acide chlorhydrique N/10. L'excès de soude est titré avec 21,9 cm³ de HCl N/10. On a donc utilisé 18,4 cm³ de NaOH N/10 pour saponifier les deux fonctions éther-sels. La théorie est 18,5 cm³.

En saponifiant ce diéther acétique, on obtient un glycol fondant entre 60° et 67°.

Di-paranitrobenzoate : Ce dérivé est plus difficile à obtenir que son isomère dérivé du glycol F.86°. Nous avons chauffé vers 90°, pendant trois jours 1 gramme de glycol dissous dans 5 grammes de pyridine et additionné de 1,3 gr. de chlorure de paranitrobenzoyl. On laisse encore deux jours en contact ; puis on effectue le traitement déjà indiqué. On obtient 1,5 gr. de cristaux fondant à 45°-50°, qu'on purifie d'abord par un lavage à l'alcool absolu (le point de fusion monte alors à 62°-64°) puis on fait cristalliser dans l'alcool. Nous avons obtenu ainsi 0,8 gr. (rendement 35 %) de diparanitrobenzoate, fondant à 65°-66°. La solubilité de ce corps dans le benzène et l'éther est grande ; elle est nulle dans l'éther de pétrole ; il est soluble à chaud dans l'alcool.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1810.

Volume d'azote : 8,8 cm³ = 19°.

Pression 777,7 mm. à (15°).

Trouvé : N % = 5,45.

Calculé pour $\text{C}^{28}.\text{H}^{36}.\text{O}^8.\text{N}^2$: N % = 5,3.

Di-phényluréthane : On opère comme précédemment. La di-phényluréthane fond à 69°. Elle est très soluble à froid dans les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole, et nous l'avons recristallisée dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1971.

Volume d'azote : 11 cm³ cubes à 23°.

Pression : 759,5 mm. (22°).

Trouvé : N % = 6,23.

Calculé pour C²⁸.H⁴⁰.O⁴.N² : N % = 5,98.

CHAPITRE V

RÉDUCTION DE LA TÉTRADÉCANDIONE-DIOXIME

Nous avons appliqué pour cette réduction, la méthode de BOUVEAULT et BLANC, déjà utilisée pour la réduction du dipropionyloctane.

Dans un ballon surmonté d'un puissant réfrigérant en argent, on introduit 5 grammes de dioxime dans 115 grammes d'alcool absolu et on ajoute en une seule fois 14,3 gr. de sodium. La réaction est très vive. On constate que les gaz dégagés pendant la réaction n'entraînent pas avec eux de traces de bases. Après un chauffage de 2 heures, vers 150° au bain métallique, on reprend le contenu du ballon par l'eau et on distille l'alcool sous pression réduite. On épuise le résidu à l'éther. La solution éthérée est agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué au tiers et on décante. La solution éthérée, après évaporation du solvant, abandonne 0,5 gr. de dioxime non réduite. Au moyen de potasse, on libère de la solution chlorhydrique 4 grammes d'une base bouillant à 186-187° sous 19 millimètres. Cette base est le diamino-3, 12-tétradécane obtenu avec un rendement de 60 %. Ensuite le point d'ébullition monte jusqu'à 215° sous 21 millimètres : cette fraction faible est un mélange de diamine avec un peu de la dioxime initiale.

Diamino-3, 12-tétradécane.

Cette diamine est un liquide incolore, bouillant à 186-187° sous 19 millimètres, insoluble dans l'eau. Elle est miscible avec l'alcool et se titre bien au tournesol.

Analyse (Titration). — Poids de substance : 0,2728 ; HCl N/10 : 23,8 cm³.

Poids moléculaire trouvé : 229,2.

Calculé pour C¹⁴H³²N² : 228.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1934.

Volume d'azote : 20,6 cm³ à 18°.

Pression : 758,3 mm. (18°).

Trouvé : N % = 12,18.

Calculé pour C¹⁴H³²N² : N % : 12,28.

Picrate : Il précipite au bout de quelques heures quand on mélange les quantités théoriques de diamine (1 mol.) et d'acide picrique (2 mol.). Insoluble dans l'éther et le benzène, soluble à chaud dans l'alcool, on le fait recristalliser dans l'alcool absolu ; il fond alors à 187°. Le rendement est théorique.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1968.

Volume d'azote : 29,4 cm³ à 24°.

Pression : 758,5 mm (23°).

Trouvé : N % = 16,56.

Calculé pour C¹⁴.H³².N².2.C⁶.H³O⁷N³ : N % = 16,32.

Di-phénylurée : Elle précipite immédiatement lorsqu'on verse goutte à goutte l'isocyanate de phényle (3 mol.) dans la base (1 mol.) dissoute dans l'éther absolu. L'excès d'isocyanate de phényle est détruit par action de l'eau. La di-phénylurée qui en résulte est difficile à séparer de la di-phénylurée dérivée de la diamine, à cause des faibles solubilités de ces deux corps. La di-phénylurée ordinaire est plus soluble, et lorsqu'on reprend le mélange plusieurs fois avec de l'alcool bouillant la partie restée insoluble représente la di-phénylurée dérivée de la diamine presque pure. Après une dernière cristallisation dans l'alcool absolu, elle fond à 181°.

L'acétate d'éthyle convient le mieux pour la séparation des deux urées ; toutes deux sont solubles à l'ébullition, mais

la di-phénylurée dérivée de la diamine cristallise seule par refroidissement.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1267.

Volume d'azote : 13,8 cm³ à 22°.

Pression : 756 millimètres (24°).

Trouvé : N % = 12,17.

Calculé pour C²⁸.H⁴².O².N⁴ : N % = 12,02.

Di-chloroaurate : On ajoute la solution chlorhydrique de diamine (1 mol.) à une solution chlorhydrique de chlorure d'or (2 mol.). Le chloroaurate précipite immédiatement. On l'essore, on le fait recristalliser dans l'acide chlorhydrique dilué au tiers et on obtient ainsi de belles aiguilles soyeuses fondant à 147°, solubles dans l'alcool et l'eau, surtout à chaud.

Analyse. — Poids de substance : 0,378;

Poids d'or : 0,1635 ; An % = 43,25.

Calculé pour C¹⁴.H³².N²(HCl.AnCl³)² : An % = 43,41.

DEUXIÈME PARTIE

CONDENSATION DE LA BIS-DIÉTHYLAMIDE SÉBACIQUE AVEC LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES PRODUITS BASIQUES

Nous avons indiqué brièvement dans le chapitre II de la première partie, comment sont séparés les produits basiques formés dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec la N-tétraéthylldiamide sébacique. La solution aqueuse chlorhydrique d'hydrolyse de la condensation magnésienne est extraite plusieurs fois avec du chloroforme qui dissout tous les chlorhydrates des produits basiques formés. Après distillation du chloroforme, on reprend par l'eau le résidu, on épuise plusieurs fois cette solution à l'éther, et on met en liberté les bases par la soude. Le mélange des bases ainsi obtenu est soumis à des rectifications répétées.

De 130 grammes d'un mélange basique provenant de plusieurs condensations, nous avons obtenu finalement les fractions suivantes :

1° Une fraction faible, bouillant de 185° à 205° sous 12 millimètres.

2° Une fraction de 53 grammes, bouillant de 205° à 212° sous 12 millimètres.

3° Une fraction de 34 grammes, bouillant de 213° à 225° sous 12 millimètres.

4° Une fraction de 23 grammes, bouillant de 228° à 234° sous 8 millimètres.

La fraction 1 contient une forte proportion de dipropionyl-octane et un peu de produit basique.

La 2^e fraction, qui bout bien, est un produit à peu près pur ; l'étude de cette fraction nous a montré qu'elle correspond à la cétone-amine formée par la transformation des deux fonctions amide de la diamide sébacique : l'une en groupement amine tertiaire, l'autre en cétone éthyliée.

Nous avons reconnu que la dernière fraction est un mélange de deux produits basiques possédant sensiblement les mêmes points d'ébullition. L'un d'eux est une diamine : le bis-diéthylamino-3,12-diéthyl-3,12-tétradécane, correspondant à la transformation en fonction amine tertiaire des deux fonctions de la diamide sébacique ; l'autre est l'amino-amide, correspondant à la même réaction sur une seule des deux fonctions amide, c'est-à-dire la diéthylamide de l'éthyl-10-diéthylamino-10-dodécanoïque.

La fraction intermédiaire (3), bouillant de 213° à 225° sous 12 millimètres est donc un mélange des 3 bases, que nous avons énumérées : cétone-amine, di-amine, amino-amide. Ces bases s'entraînent mutuellement à la distillation. Malgré la différence assez grande qui existe entre le point d'ébullition de la cétone amine et ceux des bases supérieures, des rectifications répétées ne permettent pas de réduire sensiblement le poids de cette fraction intermédiaire.

En somme, la distillation fractionnée nous a permis de séparer à l'état pur seulement la base inférieure de la condensation, c'est-à-dire la cétone-amine. C'est l'hydratation bromhydrique et surtout l'action de l'anhydride acétique qui nous a permis de déterminer la nature des constituants du mélange des bases supérieures.

La cétone amine pure représente à peu près la moitié des

produits basiques formés dans les condensations magnésiennes, réalisées en milieu étheré (condensation I, chapitre II). Le rendement en cétone amine pure d'une telle condensation est donc environ 10 % ; il est à peu près de 25 % pour les condensations effectuées ensuite (condensations II et III) pour lesquelles le rendement global en base atteint 50 %. Pour le mélange des deux bases supérieures, le rendement est compris entre 3 et 4 % pour les condensations de type (1). Il faut rappeler qu'une grande partie des bases reste à l'état de mélange inséparable par rectification et que nous n'avons pas tenu compte de cette partie dans nos calculs.

Malgré les extractions répétées à l'éther des solutions chlorhydriques provenant de l'hydrolyse des condensations magnésiennes, nous avons constaté que des traces de dicétone sont toujours entraînées avec les bases et on retrouve ce corps à la distillation dans les fractions basiques inférieures, dont il abaisse le point d'ébullition. Nous avons pu éliminer complètement cette impureté de la façon suivante :

Les fractions inférieures (1) et (2) ont été reprises par l'acide sulfurique étendu, puis nous avons extrait plusieurs fois au benzène les solutions acides. Enfin les bases sont de nouveau mises en liberté par la soude et rectifiées.

L'acide sulfurique convient mieux que l'acide chlorhydrique pour ce traitement, car les chlorhydrates de nos bases sont plus solubles dans le benzène que les sulfates. Des extractions répétées avec du benzène, qui est le meilleur solvant de la dicétone, permettent finalement d'obtenir des solutions de sulfates de bases complètement débarrassées de toute trace de dipropyloctane.

Il est probable que la séparation des produits basiques dans les condensations magnésiennes serait beaucoup facilitée si l'hydrolyse était faite avec de l'acide sulfurique au lieu d'acide chlorhydrique.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES FRACTIONS BASIQUES INFÉRIEURES

Ces fractions de distillation bouillant entre 185° sous 10 millimètres et 214° sous 13 millimètres ont été traitées comme nous venons de l'indiquer par l'acide sulfurique, et agitées plusieurs fois avec du benzène ; la solution sulfurique est ensuite additionnée de soude caustique et reprise à l'éther ordinaire. Le même traitement a été appliqué à une fraction basique bouillant de 214° à 222° sous 13 millimètres, qui contenait aussi des traces de dicétone. Après avoir séché le carbonate de potassium anhydre, évaporé l'éther, et rectifié, nous avons obtenu :

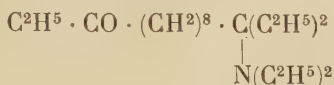
1° Une petite fraction bouillant de 200° à 209° sous 12 millimètres.

2° Une fraction importante bouillant de 209° à 212° sous 12 millimètres.

3° Une fraction faible bouillant de 213° à 220° sous 12 millimètres.

La fraction (2) correspond à un produit pratiquement pur. L'analyse complète de ce corps correspond bien à l'aminocétone provenant de la transformation en fonction cétone d'une des fonctions amide, tandis que l'autre passe à l'état d'amine tertiaire.

Diéthylamino-3, éthyl-3, tétradécanone-12.



C'est un liquide assez visqueux, d'odeur basique, soluble dans l'alcool et l'éther, se titrant bien en présence de tournesol. Son point d'ébullition est 209°-212° sous 12 millimètres.

La cétone-amine, parfaitement pure, régénérée de sa semicarbazone, possède le même point d'ébullition.

Analyses (Titration). — Poids de substance : 0,203 ; HCl N/10 : 6 centimètres cubes.

Poids moléculaire trouvé : 322.

Calculé pour $\text{C}^{20} \cdot \text{H}^{41} \cdot \text{ON}$: 311.

Combustion. — Poids de substance : 0,2223.

Poids de CO^2 : 0,6313 ; Poids de H^2O : 0,2585.

Trouvé : C % = 77,45 H % = 12,91.

Calculé pour $\text{C}^{20} \cdot \text{H}^{41} \cdot \text{ON}$: C % = 77,17 H % = 13,1.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,2751.

Volume d'azote : 12,4 cm^3 à 18°.

Pression 759,7 mm. (18°).

Trouvé : N % = 5,16.

Calculé pour $\text{C}^{20} \cdot \text{H}^{41} \cdot \text{ON}$: N % = 4,5.

La présence d'un seul groupement diéthylamino dans la molécule de ce corps est mise en évidence par une hydratation bromhydrique : 0,4533 gr. de substance sont chauffés à reflux pendant 7 heures avec 1,5 gr. d'acide bromhydrique à 48 %. On distille ensuite l'excès de l'acide bromhydrique dans le vide. On reprend par un peu d'eau, on traite par la soude à (50 %) et on distille. La diéthylamine qui passe en même temps que l'eau est titrée avec HCl N/10 au fur et à mesure qu'elle distille.

Trouvé : HCl N/10 = 13 cm^3 .

Calculé : HCl N/10 = 14,6 cm^3 .

L'hydratation a porté seulement sur 89 % de la cétone-amine.

Oxime : On chauffe, pendant trois heures, au bain-marie 1 gramme de cétone-amine avec 0,6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de potassium en milieu hydroalcoolique. Ensuite on distille l'alcool, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Après l'évaporation de l'éther, on obtient l'oxime sous la forme d'une huile très épaisse.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,2336.

Volume d'azote : 18,1 cm³ à 24°.

Pression : 759 millimètres (22°).

Trouvé : N % = 8,62.

Calculé pour C²⁰.H⁴².ON² : N % = 8,59.

Semicarbazone : On laisse en contact pendant quelques jours la cétone-amine additionnée d'un excès de chlorhydrate de semicarbazide et de carbonate de potassium en milieu hydro-alcoolique. Puis on évapore l'alcool à l'air ; on lave le résidu cristallin à l'eau, on essore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool à 98°-99°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1477.

Volume d'azote : 20 centimètres cubes à 19°.

Pression 764 millimètres (22°).

Trouvé : N % = 15,5.

Calculé pour C²¹.H⁴⁴.ON⁴ : N % = 15,2.

Régénération de la diéthylamine-3, éthyl-3, tétradécane-12, de sa semicarbazone.

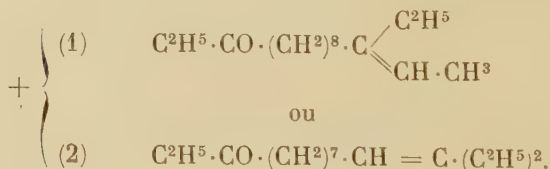
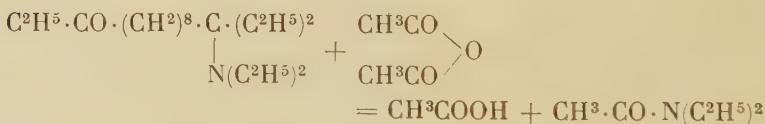
On part de 1,9 gr. de semi-carbazone qu'on additionne de 6 grammes d'acide chlorhydrique concentré ; la semicarbazone se dissout facilement avec échauffement. On chauffe ensuite 3 à 4 minutes au bain-marie vers 90°. Dès qu'on laisse refroidir le chlorhydrate de semicarbazide précipite ; on ajoute un peu d'alcool absolu et on refroidit le tout au moyen d'un mélange de glace et de sel. Onessore alors 0,5 gr. (théorie 0,6) de chlorhydrate de semicarbazide. On distille l'alcool au bain-marie dans le vide, ainsi qu'une partie de l'eau chlorhydrique. Le résidu, très épais, est additionné d'un peu d'alcool absolu qui provoque un nouveau dépôt, très faible, de chlorhydrate de semicarbazide, qu'on filtre. Après distillation de l'alcool dans le vide, on reprend par l'eau le résidu, on sature de carbonate de potassium et on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée deux fois à l'eau et séchée sur le carbonate de potassium. Après l'évaporation de l'éther on obtient 1,4 gr. (théorie 1,5 gr.) de diéthylamino-3, éthyl-3, tétradécane-12 pure qui bout très bien à 209°-210° sous 12 millimètres.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LA DIÉTHYLAMINO-3, ÉTHYL-3, TÉTRADÉCANONE-12

Cette réaction nous a permis de fixer la constitution de la cétone-amine que nous avons isolée dans les produits des condensations magnésiennes. L'anhydride acétique chauffé à température suffisante avec la cétone-amine s'empare du groupement diéthylamino qu'elle contient pour se transformer en acide acétique et en N-diéthylacétamide.

Il se forme en même temps un composé possédant une fonction cétonique et une liaison éthylénique, correspondant au reste de la molécule de cétone-amine mise en œuvre. On a donc le schéma de réaction :



La cétone éthylénique formée peut avoir l'une ou l'autre de ces deux constitutions suivant que l'atome d'hydrogène est emprunté au carbone 2 ou au carbone 4.

12 grammes de substance sont chauffés à feu nu avec 8 grammes d'anhydride acétique (2 fois le poids théorique) dans un ballon, muni d'un thermomètre plongeant dans le liquide. Il faut éviter un plus grand excès d'anhydride qui abaisserait la température d'ébullition du mélange. La température qui, au commencement du chauffage, est d'environ 160°-180° monte au bout de quelques heures jusqu'à 225°. La réaction est complète à condition que la température ait dépassé 200°. Si on emploie un grand excès d'anhydride acétique, cette température n'est pas atteinte, et on récupère une partie importante de la base initiale, que nous avons identifiée par sa semicarbazone.

Après 10 heures de chauffage à reflux, l'excès d'anhydride acétique est distillé dans le vide au bain-marie. Après l'anhydride acétique, en continuant la distillation à feu nu, on sépare la N-diéthylacétamide, bouillant à 89°-90° sous 23 millimètres. On arrête la distillation dès que le thermomètre indique 170° sous 18 mm. Nous avons recueilli 4,2 gr. de N-diéthylacétamide (théorie 4,4 gr.), produit miscible à l'eau en toute proportion qui, rectifié sous pression ordinaire, bout à 182°-183°.

Dosage d'azote de la diéthylacétamide (DUMAS). — Poids de substance : 0,1815.

Volume d'azote : 19,6 cm³ à 23°.

Pression : 763,8 mm. (23°).

Trouvé : N % = 12,13.

Calculé pour C⁶H¹³ON : N % = 12,17.

Le résidu est repris par l'acide sulfurique étendu, afin d'éliminer la base initiale qui peut avoir échappé à la réaction, puis on extrait à l'éther. La solution étherée, séchée sur le sulfate de sodium anhydre, après évaporation de l'éther, laisse un résidu de 9 grammes qu'on soumet à la rectification. On obtient :

1° Une fraction de 7 grammes bouillant à 173°-174° sous 16 millimètres.

2° Une fraction de 1,5 gr. bouillant à 175°-178° sous 16 millimètres.

Un titrage au brome sur la fraction (1) montre que ce corps contient une liaison éthylénique. Il ne contient pas d'azote et les chiffres qu'il fournit à l'analyse correspondent à la cétone éthylénique envisagée.

Titration au brome. — On dissout 1,2833 gr. de brome dans 100 centimètres cubes de chloroforme sec, préalablement lavé à l'acide sulfurique à 50 %. On introduit cette solution goutte à goutte, au moyen d'une burette, dans une solution chloroformique fortement refroidie contenant 0,3242 gr. de cétone éthylénique. On observe une coloration persistante après addition de 17,3 cm³ de solution de brome ; théorie : 17 centimètres cubes.

Combustion. — Poids de substance : 0,1837.

Poids de CO₂ : 0,5403 ; Poids de H₂O : 0,2157.

Trouvé : C = 80,88 %. H = 13,04 %.

Calculé pour C¹⁶H³⁰O : C % = 80,66 ; H % = 12,605.

Cependant nous n'avons pu préparer de dérivé solide caractéristique de la fonction cétonique ; la semicarbazide paraît réagir, mais la semicarbazone se présente sous forme cireuse et mal définie, fondant vers 70°. Avec la paranitrophénylhydrazine en milieu acétique nous n'avons obtenu qu'une colle contenant des cristaux d'acétyl-paranitrophénylhydrazine.

Cependant la formation facile d'une oxime ne permet pas de douter de la présence d'un carbonyle cétonique dans le corps que nous avons préparé.

Oxime. — 2 grammes (1 mol.) de cétone sont additionnés de 1,2 gr. (2 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gramme de soude (3 mol.). On rend homogène au moyen d'alcool et on chauffe au bain-marie pendant 24 heures. Ensuite on chasse l'alcool dans le vide au bain-marie, on reprend par un peu d'eau et on extrait à l'éther. La solution étherée, lavée d'abord à l'acide sulfurique dilué (10 %), ensuite

à l'eau, est décantée, séchée sur le sulfate de sodium anhydre. On obtient par distillation la quantité théorique d'oxime, qui bout sans décomposition à 174° sous 4 millimètres.

Analyses (Combustion). — Poids de substance : 0,1837.

Poids de CO² : 0,5112, Poids de H²O : 0,1993.

Trouvé : C % = 75,88 ; H % = 12,22.

Calculé pour C¹⁶.H³¹.ON : C = 75,89 % H = 12,25 %.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,2338.

Volume d'azote : 11 centimètres cubes à 13°.

Pression : 772 millimètres (18°).

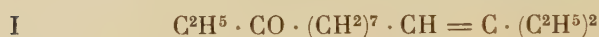
Trouvé : N % = 5,60.

Calculé pour C¹⁶.H³¹.ON : N % = 5,53.

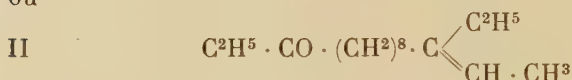
CHAPITRE IV

OXYDATION DE LA CÉTONE ÉTHYLÉNIQUE

Nous avons vu au chapitre précédent que l'action de l'anhydride acétique sur la diéthylamino-3, éthyl-3, tétra-décanone-12, peut donner naissance à deux cétones éthyléniques isomères, différant l'une de l'autre par la position de la double liaison, et répondant aux deux formules :



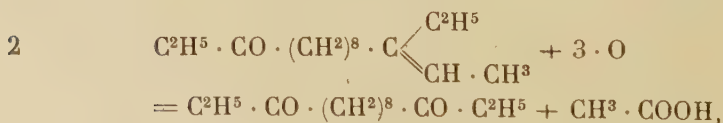
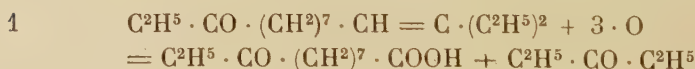
ou



On peut obtenir l'un ou l'autre de ces deux corps, ou bien un mélange des deux isomères. L'oxydation de la cétone éthylénique nous a permis de trancher cette question.

Comme agent d'oxydation, nous avons employé une solution concentrée d'acide chromique dans l'acide acétique. La réaction se produit dès qu'on ajoute la cétone à la solution chromique ; elle n'est pas vive, mais se poursuit continuellement avec léger échauffement.

Quelle que soit la constitution de la cétone éthylénique, 3 atomes d'oxygène sont nécessaires pour oxyder sa molécule.



ce qui correspond à 2 molécules d'acide chromique.



Nous avons préparé une solution de 20 grammes d'acide chromique dans 775 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

3,2 gr. de cétone (1 mol.) sont additionnés de 90 centimètres cubes de cette solution (2 mol. d'acide chromique). Le tout étant bien mélangé, la solution s'échauffe légèrement, et sa couleur se modifie peu à peu. Au bout de deux heures de contact, on complète la réaction en chauffant le mélange au bain-marie vers 50°. L'oxydation est alors terminée, et la liqueur est devenue nettement verte. On distille l'acide acétique au bain-marie sous un mauvais vide en refroidissant le ballon récepteur au moyen d'un mélange réfrigérant. Le résidu et le distillat sont traités ensuite de la façon suivante :

Le résidu est repris par l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est agitée avec une solution aqueuse de carbonate de potassium qui dissout les produits acides formés dans l'oxydation. On sépare par décantation les deux solutions. La solution éthérée, séchée sur le sulfate de sodium, fournit, après l'évaporation du solvant, 2,6 gr. de cristaux, fondant à 78°. Un mélange avec le 1,8-dipropionyloctane fond aussi à 78°. Le rendement en dipropionyloctane obtenu dans l'oxydation de la cétone éthylénique est de 87 %.

On peut donc dire que la cétone éthylénique obtenue dans l'action de l'anhydride acétique sur la diéthylamino-3, éthyl-3, tétradécane-12 est composé au moins pour 87 % de l'isomère (2) ; l'acide acétique qui correspond à la dicétone ne peut être séparé, puisque l'oxydation est réalisée dans ce même solvant.

La solution carbonatée de lavage est acidifiée par l'acide chlorhydrique étendu, et la solution acide extraite à l'éther. Après avoir séché et distillé le solvant, on obtient environ 0,2 gr. d'un produit cristallin fondant à 44°-47°. Recristallisé

dans l'éther de pétrole, il fond à 59°. Ce corps, doué de propriétés acides, est l'acide cétonique



qui correspond à l'oxydation de la cétone éthylénique (1).

La quantité minime que nous avons obtenue ne nous a pas permis de déterminer directement sa constitution. Mais nous l'avons identifié avec l'acide ω -propionyloctanoïque, préparé synthétiquement ; nous décrirons dans la IV^e partie la synthèse de cet acide cétonique ainsi que la préparation de ses divers dérivés.

A l'acide cétonique indiqué ci-dessus doit correspondre dans l'oxydation une quantité égale, donc bien faible, de diéthylcétone. Nous avons recherché cette cétone volatile dans l'acide acétique qui a servi de solvant pour l'oxydation, et que nous avons séparé par distillation au bain-marie dans le vide.

Nous avons redistillé sous pression ordinaire cet acide acétique en recueillant les quinze premiers centimètres cubes du distillat pour y chercher la diéthylcétone dont le point d'ébullition est 100°. Cette fraction a été d'abord neutralisée avec précaution avec de la soude à 30 %, puis on a distillé de nouveau la solution ainsi obtenue et la tête du distillat environ 10 centimètres cubes a été saturée par le carbonate de potassium. A la surface, on voit apparaître quelques gouttelettes douées de l'odeur caractéristique de la diéthylcétone. Nous avons distillé encore une fois, séparé les premiers centimètres cubes que nous avons traités par la semicarbazide. On obtient alors une petite quantité de cristaux fondant à 139°, point de fusion de la diéthylcétone-semicarbazone.

Ces cristaux ont été en outre identifiés, par le point de fusion du mélange, avec une semicarbazone synthétique.

Les faits que nous venons d'exposer nous conduisent à formuler cette conclusion : l'action de l'anhydride acétique sur la diéthylamino-3, éthyl-3, tétradécanone-12 donne naissance à un mélange de deux cétones éthyléniques isomères : (2) l'éthyl-3, tétradécène-2, one-12 et (1) l'éthyl-3, tétradé-

cène-3, one-12 correspondant aux deux formules que nous avons indiquées. La cétone éthylénique de constitution II est formée en majeure partie dans la réaction, tandis que l'autre (de formule 1) n'existe qu'à l'état de traces.

Nous comprenons ainsi que le mélange de ces deux cétones éthyléniques bouille dans un intervalle de 5 degrés, et qu'il soit impossible d'obtenir une semicarbazone cristallisée.

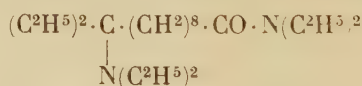
CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA FRACTION BASIQUE BOUILLANT DE 228° A 234° SOUS 8 MILLIMÈTRES

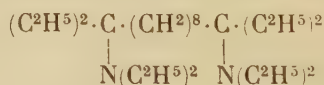
Nous avons pensé tout d'abord que cette fraction était constituée en majeure partie par une amino-amide, provenant de la transformation d'une seule fonction amide de la bis-diéthylamide sébacique sous l'influence du bromure d'éthylmagnésium, car la combustion de ce produit nous a montré qu'il contient de l'oxygène.

En réalité la proportion d'oxygène (3 %) que contient cette fraction est nettement inférieure à celle que possède l' amino-amide pure (4,5 %). L'examen des pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote conduit à penser que nous avons affaire à un mélange de cette amino-amide et d'une diamine, formée par l'action du dérivé organomagnésien sur les deux fonctions amide de la diamide initiale.

La fraction basique supérieure est composée de diéthylamide du diéthylamino-10, éthyl-10. dodécanoïque :



mélangée de bis-diéthylamino-3,12-diéthyl-3,12-tétradécane :



Ces deux bases sont inséparables par fractionnement, et à

partir du mélange qu'elles forment, nous n'avons pu préparer aucun dérivé cristallisé.

C'est par les produits de transformation qu'elles fournissent soit par hydratation bromhydrique, soit par action de l'anhydride acétique, que nous avons pu fixer leur constitution. Leur mélange se présente sous forme d'un liquide très visqueux à odeur nettement basique, se titrant mal au tournesol.

Analyses (Combustion). — Poids de substance : 0,2164.

Poids de CO^2 : 0,6040 ; Poids de H^2O : 0,2666.

Trouvé : C % = 76,12 H % = 13,68.

Calculé pour : $\text{C}^{22}.\text{H}^{46}.\text{O}.\text{N}^2$: C % = 77,57 H % = 13,0

$\text{C}^{26}.\text{H}^{56}.\text{N}^2$: C % = 78,78 H % = 14,14

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,2378.

Volume d'azote : 15,5 cm^3 à 18°.

Pression : 754,2 mm. (18°).

Trouvé : N % = 7,45.

Calculé pour : $\text{C}^{22}.\text{H}^{46}.\text{O}.\text{N}^2$: N = 7,90 %.

$\text{C}^{26}.\text{H}^{56}.\text{N}^2$: N = 7,06 %.

KJELDAHL : poids de substance : 0,3685.

HCl N/10 : 19 centimètres cubes N % = 7,22.

Ces résultats analytiques correspondent assez bien aux pourcentages de C, N et H d'un mélange composé d'environ 40 % de diamine et 60 % d'amino-amide ; on aurait pour un tel mélange :

C % = 76,25, H % = 13,46, N % = 7,56.

Le dosage que nous avons fait des groupements diéthyl-amino contenus dans le mélange basique confirme cette manière de voir.

*Hydratation bromhydrique faite en tube scellé
au moyen d'acide bromhydrique à 48% en grand excès.*

On prend 0,3484 gr. de substance qu'on additionne de 2 grammes d'acide bromhydrique et qu'on chauffe en tube

scellé pendant 24 heures vers 150°. La diéthylamine, mis en liberté par la soude, est distillée et titrée avec 17,2 cm³ de HCl N/10.

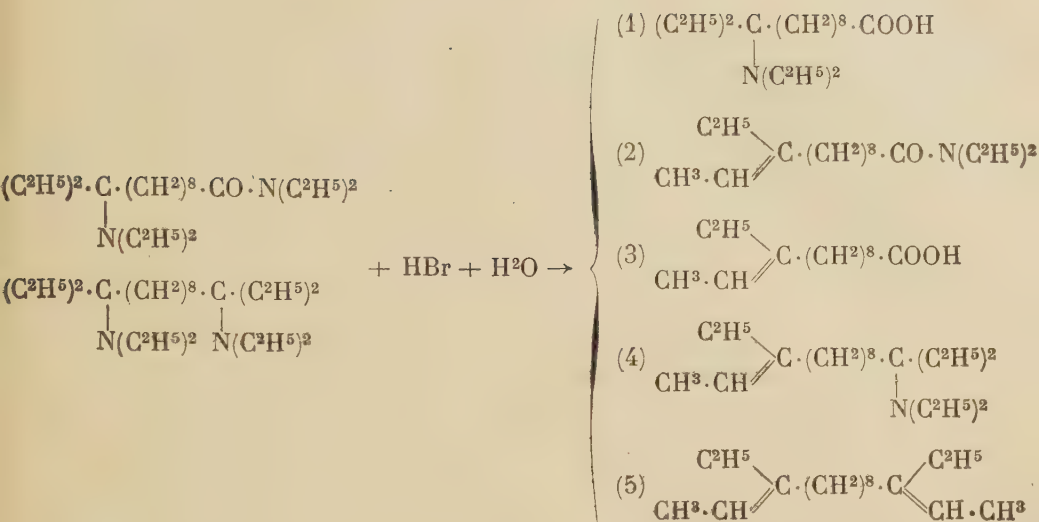
Calculé pour 2 molécules de diéthylamine d'un mélange composé de 60 % de C²²H⁴⁶ON² (amino-amide) et de 40 % de C²⁶.H⁵⁶.N² (diamine) : 18,8 cm³ (18,6 cm³ pour un mélange à parties égales d'amino-amide et de diamine).

L'hydrolyse a porté sur environ 91 % du produit basique.

*Hydratation bromhydrique de la fraction
bouillant de 228° à 234° sous 8 millimètres*

Nous avons d'abord essayé de fixer la constitution de ce mélange basique en l'hydratant par l'acide bromhydrique. Nous espérons limiter la réaction à l'hydratation de la fonction amide ; en réalité, l'action de l'acide bromhydrique porte aussi sur les groupements amine tertiaire en présence. Le dosage de la diéthylamine passée à l'état de bromhydrate montre en effet que la quantité correspondant à l'hydratation de la fonction diéthylamide est largement dépassée.

La réaction de l'acide bromhydrique sur ce mélange des bases supérieures est donc très complexe. Cet acide agira sur l'amino-amide comme agent d'hydrolyse, mais il peut aussi agir sur la fonction amine tertiaire de ce même corps comme sur celles de la diamine, les groupements diéthylamino étant ainsi éliminés sous forme de bromhydrate. De telle sorte que l'hydratation peut conduire à cinq corps différents, suivant que l'élimination des groupements diéthyl-amino est plus ou moins complète :



L'amino-amide peut donner naissance à un amino-acide (1) par l'hydrolyse de sa fonction amide, à une amide éthylénique (2) par élimination de sa fonction amine et à un acide éthylénique (3) par l'action de l'acide bromhydrique sur ses deux fonctions : amide et amine.

La diamine fournira une amine éthylénique (4) par l'élimination d'une seule fonction amine, tandis que l'élimination de ses deux fonctions amine, conduira à un carbure diéthylénique (5).

En réalité, dans cette hydratation bromhydrique nous n'avons isolé qu'un mélange des corps (3) et (5), c'est-à-dire l'acide éthylénique et le carbure diéthylénique provenant de l'élimination complète des groupements diéthylamino contenus dans le mélange initial d'amino-amide et de diamine et ces corps (3) et (5) n'ont pu être séparés l'un de l'autre.

L'hydrolyse a été faite au moyen de l'acide bromhydrique à 48 %. On prend deux fois et demi la quantité théorique de l'acide (c'est-à-dire environ 10 mol.) et on chauffe le mélange à reflux pendant 7 heures. Le dosage de la diéthylamine éliminée pendant une telle hydratation correspond à 60 ou

70 % des groupements diéthylamino contenus dans le mélange basique.

On part de 5 grammes de substance et de 20 grammes d'acide bromhydrique (48 %). Quand le chauffage est terminé, on distille l'excès d'acide bromhydrique dans le vide, on reprend le résidu par l'eau, on extrait à l'éther, et on décante. Nous avons à traiter la solution éthérée et la solution aqueuse.

Solution aqueuse. — Elle renferme les bromhydrates des bases inaltérées et le bromhydrate de la diéthylamine. Elle peut aussi contenir les bromhydrates de l'amine éthylénique et de l'aminoacide, si la formation de ces deux corps a eu lieu.

Afin d'éviter un excès de soude, dans la mise en liberté des produits basiques nous avons dosé la quantité d'ion brome en présence. et ajouté, ensuite, la quantité exactement correspondante d'alcali.

La solution aqueuse est alors distillée : la diéthylamine qui y est contenue passe avec l'eau. On la titre avec 18,4 cm³ de HCl N ce qui correspond à l'hydratation d'environ 66 % du mélange initial, si on admet que ce mélange soit composé de 60 % d'amino-amide et 40 % de diamine. On continue la distillation jusqu'à siccité. L'eau distillée renferme quelques gouttelettes basiques en suspension. On extrait le résidu sec à l'alcool absolu. Le solvant évaporé laisse un résidu liquide abasique ayant à peu près l'aspect du mélange basique initial, mais en quantité trop faible pour qu'on puisse l'identifier.

Solution éthérée. — La solution éthérée peut contenir les produits neutres formés pendant l'hydratation. L'amide éthylénique (2) et le carbure diéthylénique (5) et aussi le produit acide : l'acide éthylénique (3). Nous avons traité cette solution éthérée par une solution de soude diluée, dans l'intention de séparer les produits neutres. La décantation du mélange est extrêmement difficile, surtout en présence d'un excès de soude, à cause d'une hydrolyse considérable du

sel de sodium de l'acide éthylénique en solution aqueuse et une partie du produit acide passe en solution étherée avec les produits neutres.

Mais la solution alcaline, acidifiée par l'acide chlorhydrique dilué, fournit après extraction à l'éther et évaporation du solvant 0,4 gr. d'un produit acide huileux qui décolore une solution aqueuse de brome. Sur ce résidu brut, bien débarrassé du solvant, nous avons fait un titrage (phtaléine), qui correspond assez bien à l'acide éthylénique attendu (formule (3)).

Dosage. — Poids de substance : 0,3543.

HCl N/10 : 14,5 cm³.

Trouvé : P. M. 244.

Calculé pour : C¹⁴.H²⁶.O² : (HCl N/10 : 15,7 cm³) P.M : 226.

La solution étherée laisse, après évaporation de l'éther, 3,2 gr. d'un produit liquide, décolorant aussi très facilement la solution aqueuse de brome. On le distille. Il passe de 172° à 183° sous 12 millimètres.

Un dosage d'azote sur cette fraction nous a donné des résultats négatifs. Mais la combustion montre la présence d'oxygène (8 %) qui correspond à une fraction importante d'acide éthylénique, passé avec le produit neutre en solution étherée.

Analyse (combustion). — Poids de substance : 0,1948.

Poids de CO² : 0,5648 ; poids de H²O : 0,2254.

Trouvé : C % = 79,07 H % = 12,8.

Calculé pour : C¹⁴.H²⁶O² : C % = 74,3 H % = 11,5
C¹⁸.H³⁴ : C % = 82,13 H % = 13

Nous avons préparé d'autre part le carbure diéthylénique (5) par action de l'anhydride acétique sur le mélange de produit basiques supérieurs ; il bout à 173° sous 16 mm. Quant à l'acide éthylénique (3) nous n'avons trouvé aucune indication de point d'ébullition relative à un acide en C¹⁴ mais par comparaison avec les acides saturés en C¹⁴ et quelques acides

éthyléniques possédant des chaînes carbonées plus courtes, nous pensons que l'acide éthylénique (3) formé dans l'hydratation bromhydrique doit bouillir entre 180° et 190° sous 12 millimètres.

Hydratation potassique des bases supérieures
(fraction bouillant de 228° à 254° sous 8 millimètres)

Nous avons fait aussi quelques essais d'hydrolyse de ces bases en les chauffant avec des solutions de potasse en milieu alcoolique (alcool éthylique ou amylique) à des concentrations différentes.

Par ce procédé la fonction amide seule est attaquée et nous avons à doser seulement une molécule de diéthylamine correspondant à une molécule d'amino-amide, la diamine restant inaltérée.

Malheureusement, nous avons constaté que l'hydrolyse potassique est d'une telle lenteur qu'elle est tout à fait inutilisable pour la séparation et l'identification de nos bases.

CHAPITRE VI

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LA FRACTION BOUILLANT DE 228° A 234° SOUS 8 MILLIMÈTRES

Nous avons vu que l'anhydride acétique, réagissant à chaud sur la diéthylamino-3, éthyl-3, tétradécane-12, élimine complètement sous forme de N-diéthylacétamide le groupement diéthylamino de cette cétone-amine. Il en est de même avec le mélange basique supérieur. Grâce à l'emploi de ce réactif, nous avons pu établir avec certitude la constitution des deux bases contenues dans cette fraction et leurs proportions relatives.

Ici, contrairement à ce qui se passe dans l'hydratation bromhydrique que nous venons d'exposer, seuls les groupements amine tertiaire sont enlevés par le réactif. Il en résulte que l'amino-amide donne naissance à l'amide éthylénique tandis que la diamine fournit le carbure diéthylénique, dont nous avons parlé déjà au chapitre précédent (formules (2) et (5)).

Ces deux corps possèdent des points d'ébullition assez différents pour qu'on puisse les séparer.

14,5 gr. de mélange basique dissous dans 9 grammes d'anhydride acétique sont chauffés à reflux pendant 2 jours. La température, qui est 160-180° au commencement du chauffage, monte au-dessus de 200° (210-225°) au bout de 5-6 heures.

L'excès de l'anhydride acétique est évaporé au bain-marie dans le vide. On continue à distiller la N-diéthylacétamide

sous pression réduite. On en recueille 6 grammes bouillant à 80° sous 15 millimètres.

On arrête la distillation et le résidu est repris par l'eau, traité par l'acide sulfurique étendu pour éliminer les bases inaltérées, puis il est extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Après l'évaporation du solvant, on distille le résidu (11 grammes).

Au moyen de rectifications répétées, nous avons pu isoler deux fractions principales, bouillant l'une à 172-173° sous 16 millimètres (3,7 gr) et l'autre à 210-211° sous 14 millimètres (4 grammes). La première constitue le carbure diéthylénique et la deuxième l'amide éthylénique. La séparation de ces deux corps n'est pas complète. Il reste des fractions intermédiaires, inséparables par rectification.

Les poids obtenus, 3 gr. 7 pour le carbure diéthylénique et 4 grammes pour l'amide éthylénique, correspondent, si on ne tient pas compte des fractions intermédiaires, à un mélange de produits basiques contenant à peu près parties égales d'amino-amide et de diamine. Les mélanges basiques soumis à l'action de l'anhydride acétique provenaient des condensations qui nous ont fourni le meilleur rendement global en bases ; il est probable que dans ces condensations qui réalisent une attaque plus complète de la diamide par le dérivé organomagnésien, la proportion de la diamine formée augmente par rapport à celle d'amino-amide.

Diéthyl-3, 12-tétradécadiène .

Ce corps, provenant de l'élimination des deux groupements amine tertiaire du diéthyl-3, 12-tetraéthyl-diamino-3, 12-tétradécane est un liquide assez visqueux, bouillant à 172-173° sous 16 millimètres. Le dosage au brome montre qu'il contient 2 liaisons éthyléniques.

Analyse. (Combustion). — Poids de substance : 0,2064.

Poids de CO₂ : 0,6445 ; Poids de H₂O : 0,2480.

Trouvé : C % = 85,11 H % = 13,35.

Calculé pour C¹⁸H³⁴ : C % = 86,4 H % = 13,6.

Titration au brome : 2,0465 gr. de brome sont dissous dans 100 centimètres cubes de benzène.

Poids de substance : 0,2377 gr. Solution de brome employée : 14,2 cm³.

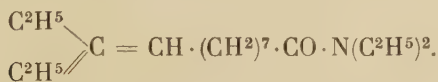
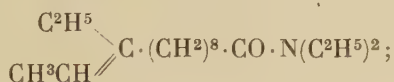
Théorie pour 2 doubles liaisons : 14,86 cm³.

Nous avons obtenu ce carbure en quantité trop faible pour qu'il nous soit possible de fixer la position des deux doubles liaisons qu'il contient.

Diéthylamide de l'éthyl-10, dodécénoïque.

Elle provient de l'élimination du groupement amine tertiaire de la N-diéthylamide diéthylamino-10, éthyl-10, dodécénoïque.

On peut envisager deux amides isomères, suivant la position de la double liaison, mais faute de matière première nous n'avons pas pu établir la constitution du produit obtenu.



C'est un liquide visqueux, sans aucune odeur, insoluble dans l'eau, bouillant à 210-211° sous 14 millimètres.

Analyse. (Combustion). — Poids de substance : 0,2191.

Poids de CO² : 0,6115 ; Poids de H²O : 0,2410.

Trouvé : C % : 76,11 H % = 12,22.

Calculé pour C¹⁸H³⁵ON : C % = 76,87 H % = 12,6.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,3373.

Volume d'azote : 13,4 cm³ à 16°.

Pression : 777,4 mm. (21°).

Trouvé : N % = 4,75.

Calculé pour C¹⁸H³⁵ON : N % = 4,98.

Essai d'hydratation potassique de l'amide éthylénique

On chauffe à reflux pendant 4 jours 1,684 gr. de substance additionné de 20 cm³ d'une solution saturée de potasse dans l'alcool isoamylique (6 fois la quantité théorique). On distille la diéthylamine, en ajoutant de l'alcool éthylique pour favoriser l'entraînement de la base. On a employé 12 centimètres cubes de l'acide HCl N/10. (Théorie : 60 cm³). Donc, après quatre jours d'ébullition avec la potasse, 20 % seulement de l'amide a été hydrolysé.

L'amide récupérée, bouillant entre 205 et 208° sous 14 millimètres a été chauffée alors en tube scellé au bain-marie, bouillant pendant 24 heures, avec 1 gramme de potasse dissoute dans 3 cm³ cubes d'eau et la quantité nécessaire d'alcool, pour homogénéiser le tout. Ici, encore l'hydratation est insignifiante.

La diéthylamide de l'éthyl-10, dodécénoïque est donc très stable vis-à-vis des alcalis, comme l'aminoamide dont elle dérive.

TROISIÈME PARTIE

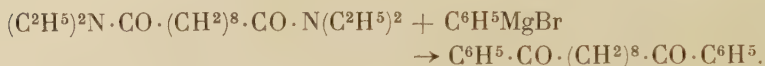
ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS AROMATIQUES SUR LA BIS-DIÉTHYLAMIDE SÉBACIQUE

L'action du bromure de phényl-magnésium et du chlorure de benzyl-magnésium sur la bis-diéthylamide sébacique porte également sur les deux fonctions amide qui se transforment l'une et l'autre en fonction cétone. On obtient uniquement dans ces réactions le 1,8-di-benzoyloctane (avec le bromure de phényl-magnésium) et le diphényl- 1, 12-dodécanone-2,10 (avec le chlorure de benzyl-magnésium). On observe donc ici une différence d'action très marquée entre les dérivés organomagnésiens gras et aromatiques. L'action des organomagnésiens aromatiques n'a pas été étudiée dans le cas de la bis-diéthylamide glutarique. Nous avons vu dans l'introduction que ces réactifs transforment l'une des fonctions amide de la bis-diéthylamide oxalique en fonction amine tertiaire tandis que l'autre reste à peu près complètement inaltérée.

Avec la bis-diéthylamide succinique la réaction cétonique est seule observée avec les dérivés organomagnésiens aromatiques et gras.

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LA
BIS-DIÉTHYLAMIDE SÉBACIQUE

L'action du bromure de phénylmagnésium porte sur les deux fonctions amides et donne naissance à une dicétone : le 1,8-di-benzoyloctane.



La préparation du bromure de phényl-magnésium se fait comme d'ordinaire. La réaction est amorcée par l'addition d'un grain d'iode et on introduit très lentement la solution étherée de bromure de phényle pour éviter autant que possible la formation de diphényle.

Nous avons préparé le bromure de phénylmagnésium avec 23 grammes de magnésium et 151 grammes de bromure de phényle. On condense avec 38 grammes de tétraéthylidiamide sébacique, diluée dans deux fois son poids d'éther anhydre et introduite par petites quantités dans le dérivé organomagnésien. On chauffe ensuite pendant 12 heures.

Le chauffage terminé, on hydrate par un peu d'eau et on dissout la magnésie par l'acide chlorhydrique dilué au tiers. La couche étherée est décantée. On extrait alors plusieurs fois au benzène la solution aqueuse chlorhydrique où se déposent des cristaux de dibenzoyloctane, plus solubles dans le benzoène que dans l'éther. On réunit la solution benzenique à la solution étherée, on les sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on évapore les solvants. Le résidu cristallin, souillé d'un peu de produit huileux est repris par l'éther absolu, dans lequel le diphényle est très soluble et on essore 18 grammes fondant à 93-95°. La solution étherée, après évaporation de l'éther fournit un résidu semi-huileux qu'on soumet à un entraînement à la vapeur d'eau et dont on sépare ainsi, à peu près un gramme de diphényle. Le résidu non entrainable est repris de nouveau par l'éther anhydre et on essore encore 2 grammes de dicétone. Enfin, on rectifie l'huile qui reste.

On obtient alors :

Une fraction de 4,7 gr. bouillant de 115° sous 10 millimètres, à 250° sous 5 millimètres, mais surtout entre 240° et 250° sous 7 millimètres (point d'ébullition de la diamide initiale). Cette fraction est composée d'un peu de diphényle qui cristallise et surtout de diamide récupérée.

Une autre fraction de 4,1 gr., bouillant entre 250° et 290° sous 5 millimètres est constituée par un mélange de dicétone et de diamide, dont on sépare 2 grammes de dibenzoyloctane.

De la solution aqueuse chlorhydrique on essore encore 8,3 gr. de dicétone, qui s'est déposée sous forme d'un précipité verdâtre, et qui, après recristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther absolu, fond à 93-95° (6,3 gr.).

La solution aqueuse a été extraite au chloroforme, comme on l'a indiqué pour les condensations avec le bromure d'éthylmagnésium ; elle est ensuite évaporée à sec au bain-marie dans le vide et on extrait encore le résidu plusieurs fois au chloroforme chaud. Ces diverses solutions chloroformiques d'épuisement sont réunies et distillées—; elles fournissent uniquement du chlorhydrate de diéthylamine, dont on récupère la base par traitement à la potasse caustique.

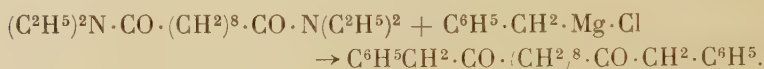
En tenant compte de toute la dicétone, le rendement est donc de 70 % par rapport à la diamide mise en œuvre. Nous avons récupéré 5 grammes à peu près de diamide intacte.

Le 1,8-dibenzoyloctane avait été préparé par M. AUGER(1). Son point de fusion est 98°.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, (6), t. 22. 1891. p. 363.

ACTION DU CHLORURE DE BENZYL MAGNÉSIUM SUR LA
BIS-DIÉTHYLAMIDE SÉBACIQUE

Le chlorure de benzylmagnésium se comporte vis-à-vis de la bis-diéthylamide sébacique comme le bromure de phénylmagnésium. La condensation que nous allons décrire, donne naissance uniquement à la dicétone : la diphényl-1,12-dodécane-2,10.



Le chlorure de benzylmagnésium a été préparé très lentement pour limiter autant que possible la formation du dibenzyle. Pour 14,4 gr. de magnésium et 76 grammes de chlorure de benzyle dilué dans 150 grammes d'éther, la réaction a duré à peu près 10 heures.

On condense ensuite à température ordinaire avec 24 gr. de diamide sébacique diluée dans 50 grammes d'éther anhydre. Puis on chauffe pendant 10 heures. Le chauffage terminé, on fait l'hydratation chlorhydrique déjà décrite. La cucuethérée est décantée et on extrait la solution aqueuse plusieurs fois avec de l'éther. Après avoir séché sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther. Le résidu (39 grammes) est composé par un mélange de cristaux et d'une huile mobile. A la rectification on sépare d'abord 5,5 gr. de toluène, venant de l'excès du chlorure de benzylmagnésium non utilisé, puis une fraction qui bout de 110° à 140° sous 16 millimètres et sur laquelle nous reviendrons plus loin. Ensuite passe le dibenzyle, de 143 à 144° sous 13 millimètres. La dernière fraction, faible, bouillant de 144 à 240° sous 13 millimètres, constitue la diamide inaltérée, souillée d'un peu de dibenzyle. C'est seulement dans le résidu de la distillation que nous avons pu séparer 1 gramme de la dicétone attendue.

On voit que les extractions à l'éther des solutions chlorhydriques d'hydrolyse ne permettent de séparer qu'une partie très faible de la dicétone formée au cours de la réaction. On constate qu'une partie de cette dicétone précipite de la

solution chlorhydrique : 5,7 gr. fondant à 77-78°. Pour extraire complètement la dicétone, on opère de la façon suivante : la solution aqueuse chlorhydrique est extraite au chloroforme ; on sèche sur le sulfate de sodium et on distille le solvant. Le résidu, composé de chlorhydrate de produits basiques et d'une quantité importante de produits neutres, est repris de nouveau par l'acide chlorhydrique étendu et épuisé à fond avec de l'éther. La solution étherée fournit, après avoir été séchée sur sulfate de sodium et évaporée un mélange de dicétone, de dibenzyle et d'un peu de produit liquide, qui paraît être la diamide initiale. Les deux premiers corps sont séparés au moyen d'éther anhydre dans lequel la dicétone est insoluble ; on retrouve ici 7-8 grammes de dicétone. Le rendement total en dicétone est donc d'environ 55 %.

La solution chlorhydrique est traitée par la potasse et extraite à l'éther, on sèche et on distille ; la diéthylamine passe avec l'éther et il reste un résidu basique en quantité trop faible pour qu'on puisse l'identifier.

La fraction bouillant de 110 à 140° sous 16 millimètres, séparée par distillation dans l'extrait étherée de la solution chlorhydrique d'hydrolyse est rectifiée sous pression normale ; elle passe en totalité à 200-204°. Ce corps ne contient pas d'azote ni de chlore ; la combustion nous a montré qu'il contient de l'oxygène, son point d'ébullition correspond à l'alcool benzylique formé par l'oxydation du composé organomagnésien.

Combustion. — Poids de substance : 0,3223.

Poids de CO_2 : 0,9066 ; Poids de H_2O : 0,2135.

Trouvé : C % = 76,71 H % = 7,36.

Calculé pour : $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}$: C % = 77,77 H % = 7,4.

DIPHÉNYL 1-12 DODÉCANONE 2-10



Ce corps n'avait pas été préparé jusqu'ici. Il se présente sous forme de fines aiguilles soyeuses, fondant à 76°, inso-

lubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther et très solubles dans le benzène.

Combustion. — Poids de substance : 0,2765.

Poids de CO^2 : 0,8363 ; Poids de H^2O : 2195.

Trouvé : C % = 82,48 H % = 8,81.

Calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{O}^2$: C % = 82,28 H % = 8,57.

QUATRIÈME PARTIE

PRÉPARATION

DE L'ACIDE UNDÉCANONE-9-OÏQUE-1 ET DE L'ACIDE UNDÉCANONE-10-OÏQUE-1

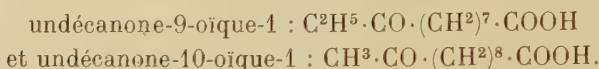
Nous avons décrit au cours de la deuxième partie (chap. IV) l'oxydation de la cétone éthylénique, obtenue par l'action de l'anhydride acétique sur la diéthylamino-3-éthyl-3-tétradécanone-12. Dans cette oxydation, on isole une petite quantité d'un acide fondant à 59°, en quantité trop faible pour qu'on puisse étudier ses propriétés. Nous avons identifié cet acide avec l'acide undécanone-9-oïque-1, que nous avons préparé synthétiquement, comme nous allons l'exposer maintenant.

Ce corps a d'abord été signalé par VELANDER (1) qui, dans l'action à basse température de l'acide sulfurique modérément concentré sur le undécin-9-oïque 1, avec hydrolyse ultérieure, obtint un acide cétonique de point de fusion 49,5° donnant une oxime huileuse. Mais, d'après l'auteur, cet acide fondant à 49,5° peut être :

soit l'acide ω -acétylpélargonique $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}^2)^8 \cdot \text{COOH}$,
soit l'acide ω -propionylcaprylique $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}^2)^7 \cdot \text{COOH}$,

(1) *Ber.*, **28**, 1895, p. 1449.

Plus tard, ce travail fut repris par MIDDLETON et BARRETT (1) qui prétendent avoir obtenu les deux acides isomères :



Ces auteurs sont partis de l'acide undécine-10-oïque-1 $\text{CH} \equiv \text{CH} \cdot (\text{CH}^2)^8 \cdot \text{COOH}$ pur ; l'action de l'acétate mercurique sur cet acide acétylénique, ou bien la réaction de Velandier : acide sulfurique moyennement concentré, leur a permis d'obtenir uniquement un acide cétonique fondant à $59,5^\circ$, donnant une semi-carbazone P. F. : $136,5^\circ$ et une oxime P. F. : 69° . Les mêmes réactions appliquées à l'acide acétylénique isomère : undécine-9-oïque-1 : $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot (\text{CH}^2)^7 \cdot \text{COOH}$ conduisent en majeure partie au même acide que précédemment, fondant à $59,5^\circ$ et à une faible quantité de l'acide cétonique F : $49,5^\circ$ de Velandier ; ce dernier acide après un grand nombre de cristallisations fond à $43,5^\circ$. D'après les auteurs américains, l'acide fondant à $59,5^\circ$ est l'acide undécانونone-10-oïque-1, et celui qui fond à $43,5^\circ$ est l'acide undécانونone-9-oïque-1 pour lequel d'ailleurs, ils ne décrivent aucun dérivé caractéristique. Ces données très incertaines sur l'acide undécانونone-9-oïque-1 ne pouvaient nous permettre de caractériser l'acide cétonique d'oxydation auquel nous étions arrivée.

Nous avons préparé synthétiquement cet acide cétonique par une méthode qui ne laisse aucun doute sur sa constitution, et nous avons jugé intéressant de préparer également par la même méthode l'acide undécانونone-10-oïque-1 fondant à $59,5^\circ$ d'après MIDDLETON et BARRETT. Nous avons choisi la méthode proposée par M. BLAISE, pour la préparation des acides cétoniques acycliques, basée sur l'action des dérivés organométalliques mixtes du zinc sur les chlorures-éthers des diacides. Cette méthode nous a permis d'obtenir les corps cherchés avec un rendement satisfaisant, et nous avons préparé un certain nombre de leurs dérivés caractéristiques.

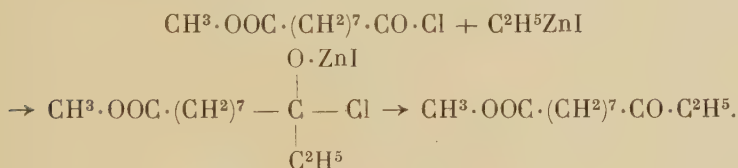
(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1927, p. 2258.

L'acide undécane-9-oïque-1 que nous avons préparé par cette méthode fond à 57°5 point différent de celui qui a été indiqué par MIDDLETON et BARRETT : F. 43,5°, pour ce même acide. L'acide de MIDDLETON et BARRETT malgré les nombreuses cristallisations qu'ils ont faites, n'est vraisemblablement pas homogène, ou bien possède une toute autre constitution que celle admise par ces auteurs.

En réalité, l'acide undécane-10-oïque-1 préparé par nous, possède toutes les caractéristiques qui ont été indiquées par les auteurs américains ; les dérivés solides de cet acide que nous avons préparés présentent bien les divers points de fusion indiqués par MIDDLETON et BARRETT.

PRÉPARATION DE L'UNDÉCANONE-9-OÏQUE-1.

La méthode consiste à condenser le chlorure-éther de l'acide azélaïque avec l'iodure de zinc-éthyle :



L'azélaate de méthyle est d'abord préparé, d'après les indications de RYSELBERG (1), en chauffant à reflux pendant 5 heures, 100 grammes d'acide azélaïque (1 mol.) avec 80 grammes (3 mol.) d'alcool méthylique absolu et le double de son volume de benzène, en présence de 40 grammes d'acide sulfurique concentré. Le chauffage terminé, on reprend par l'eau, on décante la couche benzénique, et on la lave avec une solution de carbonate de potassium. On décante de nouveau, et on évapore le solvant au bain-marie dans le vide. Le résidu est rectifié. L'azélaate de méthyle bout à 146°-147° sous 11 millimètres. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 80 %.

Azélaate acide de méthyle. — Nous avons obtenu cet

(1) *Bull. de la Soc. Ch. Belge*, 1926, p. 312.

éther, suivant la méthode générale proposée par FOURNEAU et SABETAY (1) pour la préparation des éthers-acides des diacides, en chauffant pendant cinq heures vers 280° un mélange équimoléculaire d'acide azélaïque (63 grammes) et d'azélaate de méthyle (70 grammes).

Ensuite on rectifie dans le vide. Le diéther inaltéré distille d'abord, puis le monoéther acide qu'on obtient avec un rendement de 50 %. L'acide azélaïque qui n'est pas entré en réaction reste dans le ballon ; on ajoute le diéther récupéré et on recommence le chauffage. Par ce procédé, on arrive à transformer presque tout l'azélaate de méthyle en azélaate acide de méthyle. Ce dernier corps bout à 181° sous 9 millimètres ; il cristallise par refroidissement et fond à 28°.

Chlorure-éther azélaïque. 40 grammes d'azélaate acide de méthyle sont additionnés de 27 grammes (15 % en excès) de chlorure de thionyle. La réaction se produit avec un léger échauffement. On chauffe au bain-marie vers 40°, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé, puis on chasse dans le vide au bain-marie l'excès de chlorure de thionyle. Le chlorure se présente sous la forme d'un liquide limpide faiblement coloré en jaune ; on le condense directement, sans le rectifier, avec l'iodure de zinc éthylique.

CONDENSATION DU CHLORURE-ÉTHER AZÉLAÏQUE AVEC L'IODURE DE ZINC-ÉTHYLE

Nous avons préparé l'iodure de zinc-éthylique d'après les indications de M. BLAISE (2), avec 57,5 grammes d'iodure d'éthyle (1 mol.), 10,5 grammes d'acétate d'éthyle (1/3 de mol.) 22 grammes de toluène sec et 53 grammes de couple Zn-Cu (correspondant au double du poids théorique).

La réaction s'amorce au bout de quelques instants, et

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, **43**, 1928, p. 859.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. IX ; *Conférence faite à la Soc. Chim. de France*, le 18 mars 1911.

quand elle est calmée, on chauffe progressivement au bain de chlorure de calcium, jusqu'à 110°, en agitant de temps en temps le mélange. Au bout d'une demi-heure à 3/4 d'heure de chauffage, la réaction est terminée ; on arrête le chauffage, on introduit dans le ballon 22 grammes de toluène sec, on agite et on laisse refroidir complètement. La solution toluénique d'iodure de zinc-éthyle décantée est introduite dans un ballon bien sec à trois tubulures, muni d'une ampoule à brome, d'un tube à chlorure de calcium, et d'un thermomètre qui plonge dans le liquide. Le chlorure-éther azélaïque (44 grammes), dilué dans son volume de toluène sec, est alors ajouté goutte à goutte, en agitant constamment et refroidissant dans un mélange réfrigérant. Après avoir ajouté tout le chlorure d'acide, on laisse revenir le ballon à la température ordinaire, on vérifie que l'odeur de chlorure d'acide a complètement disparu. Puis on décompose par l'eau glacée en évitant tout échauffement. L'oxyde de zinc formé pendant l'hydrolyse est dissous au moyen d'acide sulfurique dilué et on décante la solution toluénique. On lave cette solution, d'abord avec une solution aqueuse saturée de sulfate d'ammonium jusqu'à non précipitation, pour éliminer toute trace de zinc, puis à l'acide sulfurique étendu, et enfin avec une solution de bicarbonate de potassium additionnée d'un peu d'hyposulfite de sodium. Finalement on sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on distille le toluène au bain-marie dans le vide. Le résidu (26 grammes) distille en majeure partie à 142° sous 16 millimètres. C'est l'éther méthylique de l'acide cétonique cherché ; il est mélangé d'une petite quantité de diéther azélaïque, formé pendant la réaction, par action sur le chlorure éther de l'acétate d'éthyle en présence.

Pour séparer les deux corps, on saponifie le mélange au moyen d'une solution aqueuse de potasse à 20 % en chauffant jusqu'à dissolution complète. Puis on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué au tiers, et on essore le précipité acide (15 grammes). Après une cristallisation dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole (35°-50°), on obtient l'acide cétonique, fondant à 57,5°. Nous avons séparé 1 gramme à peu

près d'acide azélaïque, fondant à 106°, insoluble dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole.

UNDÉCANON-9-OÏQUE-1 OU ACIDE ω -PROPIONYLCAPRYLIQUE



Ce corps se présente en fines paillettes ; il est facilement soluble dans l'éther, l'alcool, et le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole à froid, assez soluble à chaud. Il fond à 57,5° et non pas à 43,5° comme l'ont indiqué MIDDLETON et BARRETT.

Analyse : Combustion. — Poids de substance : 0,2016 ;
Poids de CO^2 : 0,4855 Poids de H^2O : 0,1791.
Trouvé : C % = 65,68 H % = 9,87 ;
Calculé pour $\text{C}^{11}\cdot\text{H}^{20}\cdot\text{O}^3$ C % = 66. H % = 10.

Semicarbazone. — 1 gramme d'acide cétonique est traité avec 0,6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 0,5 gr. d'acétate de sodium en milieu hydroalcoolique. On laisse évaporer à l'air. La semicarbazone est purifiée par cristallisation dans l'alcool absolu. Elle est insoluble dans l'éther et le benzène, soluble dans l'alcool à chaud ; elle fond à 169°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,0763.
Volume d'azote : 11,1 cm^3 à 18°.
Pression : 756,6 mm (19°).
Trouvé : N % = 16,59.
Calculé pour $\text{C}^{12}\cdot\text{H}^{23}\cdot\text{O}^3\cdot\text{N}^3$: N % = 16,34.

Oxime. — 1 gramme d'acide est chauffé pendant quelques heures avec 0,7 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,7 gr. de carbonate de sodium en milieu aqueux. Ensuite on acidifie avec l'acide chlorhydrique dilué, et on extrait à l'éther. On obtient après l'évaporation du solvant une huile, qui, abandonnée à l'air, cristallise au bout de quelques jours.

On la fait cristalliser dans un mélange d'éther anhydre et

d'éther de pétrole ; elle fond alors à 57°-58°, c'est-à-dire au point de l'acide cétonique, dont elle dérive ; le mélange avec cet acide fond à 47°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1689.

Volume d'azote : 9,2 cm³ à 24°.

Pression : 757,5 mm. (24°).

Trouvé : N % = 6,03.

Calculé pour C¹¹.H²¹.O³.N : N % = 6,51.

Undécanone-9-oate-1-d'éthyle. 3 grammes d'acide sont chauffés à reflux au bain-marie avec 5 grammes d'alcool et 0,5 gr. d'acide sulfurique concentré. On reprend ensuite par l'eau et on extrait à l'éther. Le résidu est rectifié ; l'éther bout à 170°-171° sous 17 millimètres. Le rendement est théorique.

Combustion. — Poids de substance : 0,2846.

Poids de CO² : 0,7116, Poids de H²O : 0,2704.

Trouvé C % = 68,19 H % = 10,55.

Calculé pour C¹³.H²⁴.O³ : C % = 68,42 H % = 10,55.

Semicarbazone. — Elle est obtenue en mélangeant 1,2 gr. d'éther dissous dans l'alcool avec une solution aqueuse de 0 gr. 7 de chlorhydrate de semicarbazide additionné de 0 gr. 6 d'acétate de sodium. On ajoute de la soude diluée en quantité telle que le mélange reste faiblement acide, suivant le procédé décrit par MM. BLAISE et KOEHLER (1). On laisse évaporer à l'air. La semicarbazone est purifiée par cristallisation dans l'alcool absolu. Elle fond à 85°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,1313.

Volume d'azote : 17,5 cm³ à 22°.

Pression : 756 mm. (24°).

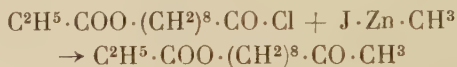
Trouvé N % = 14,88.

Calculé pour C¹⁴.H²⁷.O³.N³ : N % = 14,73.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, VII, 1910, p. 224.

PRÉPARATION DE L'UNDÉCANONE-10-ŒQUE-1

Nous avons préparé cet acide cétonique par la même méthode que le précédent, en condensant l'iodure de zinc-méthyle avec le chlorure-éther sébacique.



Sébaçate d'éthyle. — Il est obtenu par la méthode de RYSELBERG, décrite plus haut. Il bout à 170°-171° sous 10 millimètres.

Sébaçate acide d'éthyle. — Il avait été préparé par FOURNEAU et SABETAY (1), et a été obtenu par la même méthode, en chauffant 26 grammes de sébaçate d'éthyle et 21 grammes d'acide sébacique pendant 5 heures vers 280°-300°. Par des rectifications sous pression réduite, on sépare le monoéther qui bout à 202°-204° sous 14 millimètres. C'est un corps cristallin, fondant à 35°.

Chlorure-éther sébacique. — 40 grammes de monoéther sébacique sont chauffés avec 24 grammes (15 % d'excès) de chlorure de thionyle, vers 45°. Puis on chasse l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie dans le vide, et on condense directement le chlorure d'acide avec l'iodure de zinc-méthyle.

CONDENSATION DU CHLORURE-ÉTHÉR SÉBACIQUE AVEC L'IODURE DE ZINC-MÉTHYLE

L'iodure de zinc-méthyle est préparé avec 40 grammes d'iodure de méthyle, 41 grammes de couple zinc-cuivre, 8 grammes d'acétate d'éthyle, et 16 grammes de toluène sec. La réaction est plus difficile qu'avec l'iodure d'éthyle, et doit être amorcée avec un grain d'iode. Il faut chauffer avec précaution au début, car la réaction une fois amorcée est

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, **43**, 1928, p. 861.

très vive. Ensuite on chauffe pendant une heure et demie au bain-marie bouillant. Quand la réaction est terminée, il n'y a presque plus de reflux. On arrête alors le chauffage, on ajoute du toluène sec, après refroidissement, on décante la solution toluénique contenant l'iodure de zinc-méthyle et on le condense avec 40 grammes de chlorure-éther sébacique.

Après le traitement déjà décrit pour l'acide cétonique isomère, le résidu a été rectifié. Il bout à 173°-176° sous 16 millimètres. Nous l'avons saponifié avec une solution aqueuse de potasse à 20 %, en chauffant jusqu'à dissolution complète ; nous avons acidifié ensuite par l'acide chlorhydrique au tiers, et essoré les cristaux fondant entre 70° et 100°. C'est un mélange de undécanone-10-oïque-1 et d'acide sébacique. Ces deux acides furent séparés par plusieurs traitements à l'éther anhydre dans lequel le undécanone-10-oïque-1 est soluble, et on essore les cristaux insolubles d'acide sébacique. Finalement on a fait cristalliser l'acide cétonique dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole léger. On a pu séparer ainsi 8 grammes d'acide cétonique et 5 grammes d'acide sébacique.

UNDÉCANONE-10-OÏQUE-1



Il se présente sous la forme de fines aiguilles solubles dans l'éther, l'alcool, et le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole à froid, modérément solubles à chaud. Il fond à 59,5°, comme l'ont indiqué MIDDLETON et BARRET pour l'acide undécanone-10-oïque-1, préparé à partir de l'acide undécine-10-oïque-1. La semicarbazone de cet acide cétonique fond à 136°-137° et l'oxime à 69°, points indiqués également par MIDDLETON et BARRETT.

Ether éthylique de l'undécanone-10-oïque-1. — On chauffe

(1) MIDDLETON et BARRETT ont indiqué 167°-170° sous 12 millimètres comme point d'ébullition de cet éther éthylique.

pendant 3 heures à reflux au bain-marie 3 grammes d'acide, 5 grammes d'alcool et 0,5 gr. d'acide sulfurique concentré. Puis on évapore l'alcool dans le vide. On reprend par l'eau et on extrait à l'éther. Le résidu est rectifié. L'éther obtenu avec un rendement théorique, bout à 181° sous 22 millimètres (1).

La semicarbazone de cet éther n'était pas connue ; elle précipite immédiatement quand on mélange la solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide, additionnée d'acétate de sodium, avec la solution alcoolique de l'éther. Elle fond à 115°.

Dosage d'azote (DUMAS). — Poids de substance : 0,0931.

Volume d'azote : 12,5 cm³ à 24°.

Pression : 758,5 mm. (23°).

Trouvé : N % = 14,89.

Calculé pour C¹⁴. H²⁷. O³. N³ : N % = 14,73.

CONCLUSION

Les recherches, que nous venons d'exposer permettent de formuler les conclusions suivantes.

La bis-diéthylamide sébacique se rapproche nettement de la bis-diéthylamide glutarique en ce qui concerne l'action des dérivés organomagnésiens.

Comme M. BLAISE et M^{lle} MONTAGNE l'ont observé avec l'amide glutarique, les deux fonctions amide de la bis-diéthylamide sébacique sont susceptibles de donner lieu aux deux réactions normales qu'on observe avec les monoamides N-dialcoylées : réaction cétonique et production de base tertiaire.

Tandis que pour les bis-diéthylamides oxalique et succinique, l'action des dérivés organomagnésiens porte uniquement ou presque uniquement sur une des deux fonctions amide, ici, comme c'est également le cas pour la bis-diéthylamide glutarique, les deux fonctions sont attaquées par le réactif de GRIGNARD d'une façon sensiblement équivalente et, par suite les produits formés dans la réaction correspondent surtout à la transformation de deux fonctions amide.

La réaction cétonique est prédominante ; le produit principal de la réaction est dans tous les cas une dicétone -1,10 ; c'est le produit unique lorsque la condensation est faite avec le bromure de phénylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium. Avec le bromure d'éthylmagnésium seulement, nous avons pu isoler à côté de la dicétone une très petite quantité de cétone-amide : la diéthylamide ω -propionyl-pé-largonique, fournissant par hydrolyse bromhydrique l'acide cétonique correspondant.

Nous observons donc une différence d'action très marquée entre les dérivés organomagnésiens aromatiques et gras. Avec le bromure d'éthylmagnésium, en effet, la dicétone est accompagnée d'une quantité importante de produits basiques, formés principalement d'une cétone-amine : la diéthyl-amino-3-éthyl-3-tétradécanone-12, provenant de la transformation en amine tertiaire d'une des fonctions amide de la bis-diéthylamide sébacique, tandis que l'autre passe à l'état de cétone éthylée. Il se forme en outre une petite quantité d'amino-amide : la diéthylamide de l'éthyle-10-diéthylamino-10-dodécanoïque et de diamine : le bis-diéthylamino-3, 12-diéthyl-3,12-tétradécanone, formées par la transformation en groupement amine tertiaire d'une seule ou des 2 fonctions amide. Ces 2 corps, bouillant sensiblement au même point ne fournissent pas de dérivés solides de sorte qu'il a été impossible de les séparer.

Avec la N-tétraéthylldiamide glutarique, on n'avait isolé qu'un seul produit basique : l'amino-cétone correspondant à la notre c'est-à-dire : la diéthylamino-3, éthyl-3 nonanone-7.

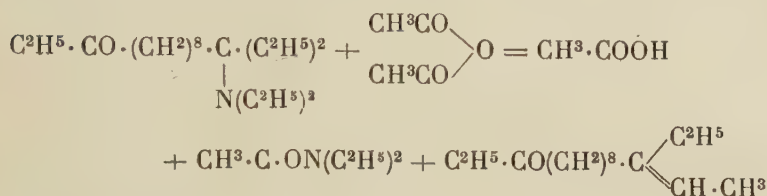
Nous avons retrouvé avec la diamide sébacique le fait observé, d'une façon générale, dans les condensations d'amides N-dialcoylées avec les dérivés organomagnésiens : l'attaque très incomplète de l'amide, malgré la présence d'un grand excès de réactif de Grignard. Cependant en élevant la température, en prolongeant la durée du chauffage et en augmentant encore l'excès de dérivé organomagnésien nous sommes arrivés à obtenir une réaction à peu près complète de la diamide.

Comme on pouvait le prévoir c'est le rendement global en produits basiques qui augmente dans ces conditions, il atteint 50 % et égale le R^t en produits neutres.

Nous avons trouvé dans l'anhydride acétique un excellent réactif lorsque nous avons voulu établir la constitution des produits basiques formés au cours des condensations avec le bromure d'éthylmagnésium. Ces corps, chauffés à température suffisamment élevée avec l'anhydride acétique, perdent tous les radicaux diéthylamino qu'ils contiennent, qui sont fixés

sous forme de N-diéthylacetamide tandis qu'il y a formation de liaisons éthyléniques.

L'amino-cétone : la diéthylamino-3-éthyl-3-tétradécanone-12, ainsi traitée, fournit une cétone éthylénique formée en majeure partie comme le montre l'oxydation chromique d'éthyl-3-tétradecène-2-one-12. On a la réaction :



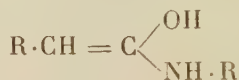
Suivant le même processus, le mélange inséparable de diamine et d'aminamide dont nous avons parlé ci-dessus, est dédoublé par l'anhydride acétique en carbure diéthylénique : diéthyl-3,12-tétra-décadiène (correspondant à la diamine) et en amide éthylénique : diéthylamide de l'éthyl-10-dodécénoïque, qu'on peut séparer par distillation et qui nous ont permis de fixer la constitution du mélange basique initial.

C'est également l'action de l'anhydride acétique sur l'aminocétone produite dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec la bis-diéthylamide glutarique, qui avait permis d'établir la constitution de ce corps.

Les condensations de la bis-diéthylamide sébacique avec le bromure d'éthylmagnésium sont accompagnées d'un dégagement d'éthane dont le volume correspond sensiblement à 2 molécules de gaz pour 1 molécule de diamide. M. BLAISE avait signalé déjà que la bis-diéthylamide glutarique fournit un dégagement gazeux notable lorsqu'on la condense avec le bromure d'éthylmagnésium. M^{lle} MONTAGNE, ayant observé le même phénomène dans les condensations de toutes les amides grasses N-dialcoylées avec les dérivées organomagnésiens a proposé l'hypothèse d'une énolisation de la fonction N-dialcoylamide sous l'influence du dérivé organomagnésien. Les observations faites par M. HUAN SHU YIN sur

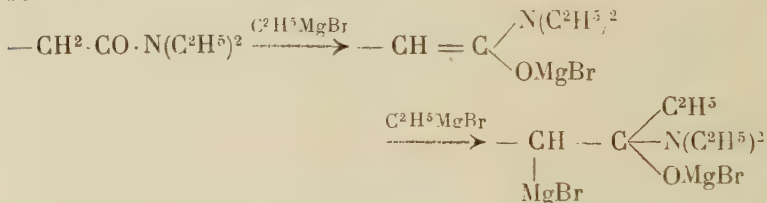
diverses N-dialcoylamides succiniques confirment cette hypothèse.

Tout récemment dans l'étude des spectres d'absorption de quelques dialcoylamides M^{me} RAMART en collaboration avec MM. NAIK et TREVED a été amenée également à envisager pour ces amides une formule amino-alcool éthyénique



correspondant à l'énolisation de la fonction amide (1).

Le mécanisme de la réaction avec le bromure d'éthylmagnésium correspond donc, pour la bis-diéthylamide sébacique comme pour la bis-diéthylamide succinique, à l'énolisation complète de chaque fonction amide par le réactif magnésien et addition ultérieure de ce réactif en excès sur la double liaison formée.



Ce dernier complexe peut encore réagir avec une nouvelle molécule de bromure d'éthylmagnésium avec élimination de magnésie et de bromure de magnésium, pour donner naissance à un complexe basique ou bien tout simplement par hydrolyse se transformer en groupement cétonique.

Nous avons hydrogéné par le sodium et l'alcool le dipropionyloctane formé dans les condensations avec le bromure d'éthylmagnésium ; nous avons obtenu le glycol bisecondaire correspondant qui existe sous deux formes stéréoisomères que nous avons pu séparer. La réduction, par la même méthode, de la dioxime du dipropionyloctane donne naissance à la dianine primaire prévue.

Enfin, la synthèse que nous avons faite, pour une identifi-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **5**, t. I, 1934, p. 158.

cation, de l'acide ω -propionylcaprylique, montre que les constantes de ce corps indiquées par MIDDLETON et BARRETT sont inexactes.

Au cours de nos recherches nous avons préparé les composés suivants qui à notre connaissance n'avait pas encore été signalés :

N-tetraéthylidiamide sébacique,
1,8-dipropionyloctane,
Di-semicarbazone, di-oxime, chlorozincate de l'oxime,
N-diéthylamide ω -propionyl-pélargonique
Acide ω -propionyl-pélargonique.
Semicarbazone,
 ω -propionyl-pélargonate d'éthyle.
Semicarbazone,
Tétradécandiole-3,12 F. 86°.
Di-acétate, di-paranitrobenzoate, di-phényluréthane,
Tétradécandiole-3,12 F. 62°-64°.
Di-acétate, di-paranitrobenzoate, di-phényluréthane.
Diamino-3,12-tétradécane,
Di-picrate, diphénylurée, di-chloroaurate,
Diéthylamino-3, éthyl-3, tétradécanone-12,
Oxime, semicarbazone,
Éthyl-3, tétradécène-2, one-12.
Oxime,
Diéthylamide du diéthylamino-10, éthyl-10, dodécanoïque.
Bis-diéthylamine-3,12-diéthyl-3,12-tétradécane.
Diéthyl-3,12-tétradécadiène.
Diéthylamide de l'éthyl-10, dodécénoïque,
1,8-dibenzoyloctane,
Diphényl-1,12-dodécanone-2,10,
Chlorure-éther azélaïque,
Chlorure-éther sébacique,
Acide undécanone-9-oïque-1,
Semicarbazone, oxime,
Undécanone-9-cate-1 d'éthyle,
Semicarbazone,
Semicarbazone de l'undécanone-10-oate diéthyle,

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE EN MILIEU LIQUIDE EN PRÉSENCE DE NICKEL

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Juillet 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie R. Bussière. — 19-7-1934.
